

## 生活排水中の油分組成について

林 弘・楠 憲一・岡 裕三  
毛利作太郎・青木平八郎

### 1. はじめに

水中の油分の分析には、各種の方法が提案されているが<sup>1)7)</sup>、一般によく用いられているのは重量法と赤外線分析法であり、ともにJISK 0102(工場排水試験方法)にも採用されている。

ヘキサン抽出-重量法は、水質汚濁防止法に基づく工場排水試験の公定法に採用されているが、多量のサンプルを必要とすること、妨害物質が多いこと、分析に長時間を要すること、動植物油と鉱物油の区別ができないことなどの多くの問題点がある。<sup>8)</sup> そのため、筆者らは生活排水中の油分を分析するにあたって、重量法より少量のサンプルで、比較的簡単に精度良く分析できる赤外線分析法を採用した。

四塩化炭素抽出-赤外線分析法では、四塩化炭素に抽出され、波長 $3.4\ \mu\text{m}$ ( $2,925\ \text{cm}^{-1}$ )付近に吸収スペクトルを持つ物質は全て定量される。波長 $3.4\ \mu\text{m}$ 付近の吸収は、CH基、 $\text{CH}_2$ 基及び $\text{CH}_3$ 基を有する化合物のC-H伸縮振動に基づくものである。<sup>9)</sup>

この方法で生活排水中の油分を分析した場合、主に台所排水に起因する動植物油や各種の高級脂肪酸の他に、いろいろな要因で混入した鉱物油などが油分として定量されることが考えられる。また、洗濯や入浴に使用されたせっけんなどの陰イオン界面活性剤が油分として定量され、妨害するといわれている。<sup>8)10)</sup> そこで、これらの油分組成と陰イオン界面活性剤の影響を明らかにするため、動植物油、高級脂肪酸、鉱物油及び陰イオン界面活性剤の分別定量法を検討し、実際の生活排水についてその方法を試みて若干の知見を得たので報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 装置及び器具

回析格子赤外分光光度計 日本分光製 IRA-2形  
セル KBr 10 mm固定セル  
クリーンアップ用カラム ガラス製内径10 mm×長さ300 mm

#### 2.2 試薬

動植物油 和光純薬工業製 牛脂、一級大豆油、オリーブ油  
高級脂肪酸 和光純薬工業製 特級パルミチン酸、  
一級オレイン酸

鉱物油 和光純薬工業製 OCB混合標準液(イソオクタン、セタン及びベンゼンを37.5、37.5及び25.0の体積比で混合し、四塩化炭素溶液としたもの)

陰イオン界面活性剤

和光純薬工業製 化学用ステアリン酸ナトリウム、ABS  
測定用直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、水質試験用ドデシル硫酸ナトリウム

フロリジル 片山化学工業製残留農薬分析用(60~100メッシュ)  
四塩化炭素 和光純薬工業製油分測定用

硫酸ナトリウム(無水) 和光純薬工業製 残留農薬分析用

### 2.3 分析方法の検討

#### 2.3.1 全油分

JISK 0102の「25 四塩化炭素抽出物質」の方法に準じて、生活排水中の油分を分析し、それを全油分とした。即ち、全油分は、動植物油、高級脂肪酸、鉱物油及びせっけんなどの陰イオン界面活性剤を含んでいる。全油分の分析方法を図1に示す。

四塩化炭素による抽出回数を検討した。濃度約20 mg/lのOCB、牛脂、大豆油及びパルミチン酸を含む水溶液200 mlを試料として、図1の方法により、四塩化炭素20 mlで2回抽出した結果、2回目の四塩化炭素20 mlにはピークを認めなかった。清水の報告<sup>11)</sup>と同様に、試料200 mlを四塩化炭素20 mlで1回抽出することにした。また、振とう時間は、検討の結果5分間とした。生活排水は界面活性剤を多量に含み、抽出時に安定なエマルジョンを作ることがあるので、その場合は、80~90℃の水浴中で約20分間四塩化炭素を還流してエマルジョンを壊した。脱水は、ロート上の30~40 gの硫酸ナトリウム(無水)により行った。赤外線吸収の測定は、KBr 10 mm固定セルを用いて、 $4,000\ \text{cm}^{-1}$ から $2,400\ \text{cm}^{-1}$ まで走査し、光学零位法に基づき波長 $3.4\ \mu\text{m}$ ( $2,925\ \text{cm}^{-1}$ )付近の透過率を測定し、それを吸光度に換算した。

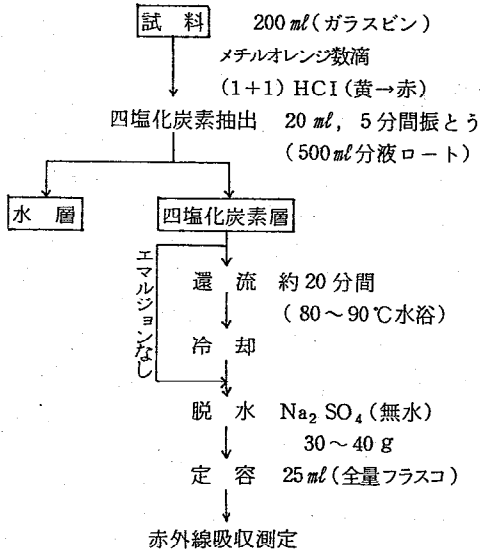


図1 全油分の分析方法

20～200 mg/lのOCB混合標準液を用いた検量線を図2に示す。なお、全油分の定量下限は、試料200 mlで0.5 mg/lである。

生活排水中の動植物油には、台所で廃棄されたてんぷら油、サラダ油、肉類の脂肪分、バター類などがある。また、高級脂肪酸には、これらの動植物油が水と加熱することにより分解して生じるもの、消泡剤として合成洗剤に添加されたもの<sup>6)</sup>、さらに、石けんの成分である遊離の脂肪酸なども含まれる。このように、全油分として測定されるものには各種のものがあるので、それらのうちから動植物油の代表として牛脂及び広く食用油として用いられている大豆油とオリーブ油、また高級脂肪酸として動植物油脂の主要な構成脂肪酸であるパルミチン酸（飽和酸）とオレイン酸（不飽和酸）<sup>12)</sup>を選び、それぞれの赤外線吸収をOCBと比較した。その結果を図3に示す。これによると、油分の種類によって赤外線吸収の強度が異なることがわかる。従って、OCBを検量線として油分を定量した場合試料中に含まれる油分組成が変化すると定量値が異なってくるが、今回はその誤差を無視し、OCB換算値として表わすこととした。

### 2.3.2 鉱物油

JISK 0102の「26炭化水素及び動植物油脂類」の方法に準じて分析した。分析方法のフローシートを図4に示す。

カラムクリーンアップは、活性化したフロリジル4gを用い、四塩化炭素を2ml/分の速度で流出させることとし、四塩化炭素の流出液量を決定するため、カラム分画テストを行った。それには、OCB、大豆油及びパルミチ

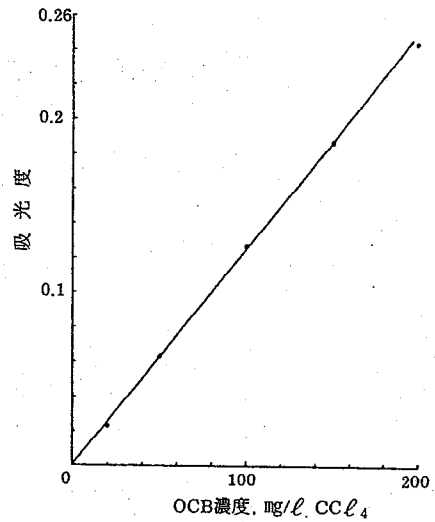


図2 全油分の検量線

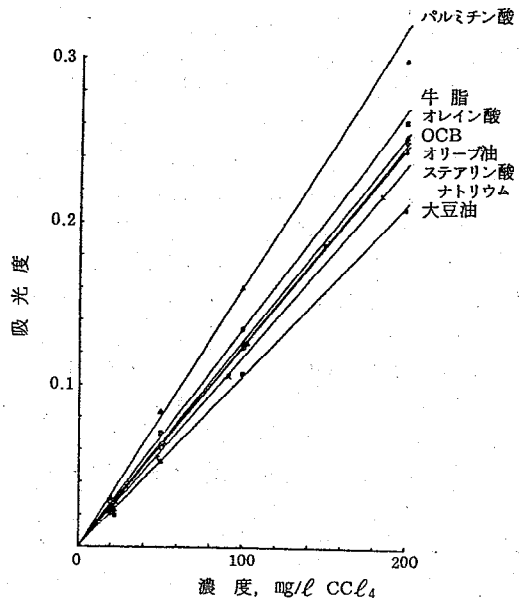


図3 赤外線吸収の比較

ン酸のそれぞれ200 mg/l四塩化炭素溶液10 mlを用いた。その結果を図5に示す。30 mlまでにOCBの回収率は100%に達したが、大豆油とパルミチン酸は全く流出しなかった。この結果より、四塩化炭素の流出液量を40 mlとすることにより、極性のない鉱物油は全量が流出し、極性基を持つ動植物油及び高級脂肪酸は全量が除去できることがわかった。

### 2.3.3 陰イオン界面活性剤

生活排水中の界面活性剤としては、その生産量から、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤が主と考え

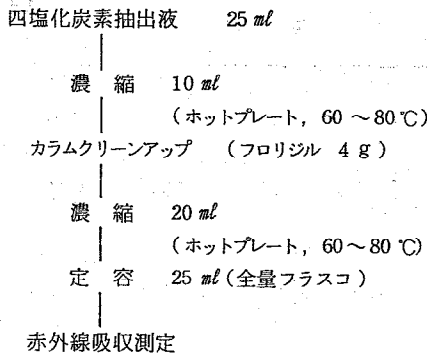


図4 鉱物油の分析方法

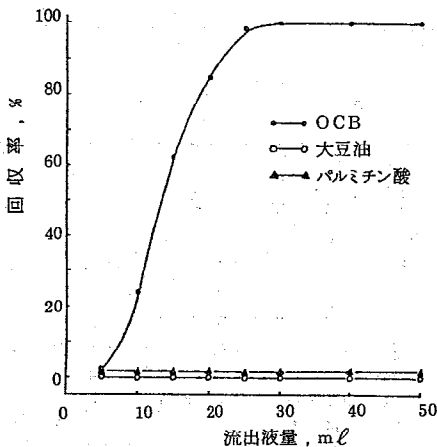


図5 フロリジルカラムによる回収率

られるが、今回は生産量が全界面活性剤の6割以上を占める陰イオン界面活性剤<sup>10)</sup>について、赤外線分析法への影響を検討した。

陰イオン界面活性剤のうち、スルホン酸塩形及び硫酸塩形の陰イオン界面活性剤(所謂合成洗剤)は四塩化炭素抽出-赤外線分析法に影響を与えないが、せっけんは影響するという報告がある。<sup>8)</sup>

せっけんは、 $C_{12} \sim C_{18}$ の飽和及び不飽和の高級脂肪酸塩が程良く混合されているが、<sup>13)</sup>ここでは、その代表としてステアリン酸ナトリウムを用いた。

直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(スルホン酸塩形)、ドデシル硫酸ナトリウム(硫酸塩形)及びステアリン酸ナトリウム(せっけん)の0.8~4.0 mgを水200 mlに添加したものを試料として、図1の方法で分析した結果を表1に示す。

直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとドデシル硫酸ナトリウムは油分の分析に影響を与えないが、ステアリン酸ナトリウムは、ほぼ全量が油分として定量された。これは、せっけんが合成洗剤と異なり、鉱酸酸性下で容易に成分の高級脂肪酸に分解する<sup>14)</sup>ため

表1 陰イオン界面活性剤の回収率

	添加量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)
直鎖ドデシル ベンゼンスルホン 酸ナトリウム	0.80	0	0
	2.00	0	0
	4.00	0	0
ドデシル硫酸 ナトリウム	0.80	0	0
	2.00	0	0
	4.00	0	0
ステアリン酸 ナトリウム (せっけん)	0.80	0.71	88.8
	2.00	1.85	92.5
	4.00	3.73	93.3

(注) 数値はOCB換算値である。

と思われる。

このことから、油分の分析ではせっけんの妨害を除去が必要があるが、せっけんは陰イオン界面活性剤の分析法(メチレンブルー法)では分析できない。また、安部等<sup>6)</sup>は、プロモフェナシル誘導体化法により、家庭下水中のせっけん成分の分析を試みているが、この方法では、動植物油由来の高級脂肪酸との区別ができない。そこで、筆者らは試料をアルカリ性とし、せっけんが成分の高級脂肪酸に分解するのを防いで、<sup>14)</sup>油分のみを四塩化炭素に抽出する方法を試みた。即ち、全油分の分析方法(図1)のうち、塩酸性にするかわりに、フェノールフタレインを添加後、10%水酸ナトリウムで強アルカリ性として、四塩化炭素に抽出し、後は全油分と同様の操作を行うものである。

このアルカリ抽出では、生活排水中の動植物油及び高級脂肪酸などがけん化されてナトリウム塩となり四塩化炭素抽出の回収率を悪くすることが考えられた。そのため、OCB、牛脂、大豆油、パルミチン酸及びステアリン酸ナトリウムをそれぞれ1.0~6.94 mg添加した水200 mlを試料として、強アルカリ性で四塩化炭素に対する抽出試験を行った。その結果を表2に示す。

アルカリ性で抽出した場合、OCB、牛脂及び大豆油の回収率は84%以上あった。この回収率はOCB換算値のため、図3のOCB、牛脂及び大豆油の赤外線吸収の差を考慮すれば、牛脂は高めに、大豆油は低めに定量されていることがわかる。パルミチン酸は、回収率が51~78.2%しかない。これは、パルミチン酸の一部がナトリウム塩の形で水層に残り、四塩化炭素に抽出されなかったものと思われる。また、ステアリン酸ナトリウムは強アルカリ性では全く抽出されなかった。このように、現在多く使用されている陰イオン界面活性剤のうち、スルホン酸塩及び硫酸塩は油分の定量を妨害しな

表2 アルカリ性抽出による回収率

	添加量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)
O C B	1.00	0.97	97.0
	3.00	2.82	94.0
	5.00	4.68	93.6
牛 脂	1.00	1.16	116.0
	3.00	3.45	115.0
	5.00	5.64	112.8
大 豆 油	1.00	0.89	89.0
	3.00	2.74	91.3
	5.00	4.20	84.0
パルミチン酸	1.00	0.51	51.0
	3.00	2.01	67.0
	5.00	3.91	78.2
ステアリン酸 ナトリウム (せっけん)	0.23	0	0
	0.69	0	0
	1.16	0	0
	3.47	0	0
	6.94	0	0

(注) 数値は、OCB以外はOCB換算値である。

いが、せっけんは妨害する。しかし、強アルカリ性で抽出することにより、せっけんの妨害を除去し、油分を定量することができる。

以上の検討結果をふまえて、生活排水を強アルカリ性で四塩化炭素に抽出し、赤外線分析法により分析することにより、せっけんの妨害を除去し、動植物油及び高級脂肪酸並びに鉱物油を定量することとした。また、動植物油及び高級脂肪酸は、フロリジルを用いたカラムクリーンアップにより除去し、鉱物油のみを分別定量することとした。

### 3. 生活排水の分析

松山市近郊のM住宅団地の生活排水を分析した。このM住宅団地については、平成2年度に当センターが生活雑排水対策事例調査を単独事業として実施している。<sup>15)</sup> その結果によると、M住宅団地の概要は表3のとおりであり、生活様式は表4のとおりである。なお、表3及び表4のデータのうち、戸数と人口以外はアンケート調査に基づくものである。

このM住宅団地において、平成3年10月22日の6時から22時の間に、毎正時ごとに採水し、全油分及びそれに対する動植物油、高級脂肪酸、鉱物油及びせっけんの割合を求めた。その結果を図6に示す。

鉱物油は全時間帯を通じて検出されなかった。これは、このM住宅団地が、表3の職業構成からわかるよ

表3 M住宅団地の概要

戸 数		338
人 口		1,094
職 業 構 成	サラリーマン	217 ( 79)
	自 営 業	36 ( 13)
	農 林 業	0 ( 0)
	そ の 他	22 ( 8)
全 回 答 数		275 (100)
生活排水処理	単 独 浄 化 槽	224 ( 83)
	合 併 浄 化 槽	0 ( 0)
	し尿汲み取り	43 ( 16)
	全 回 答 数	267 (100)

(注) 単位は、人口は人、他は戸、( )は割合(%)。

表4 M住宅団地の生活様式

朝食	6	7	8	9	不明			合計
	時頃	時頃	時頃	時頃				
	9	226	30	1	3			269
	(3)	(85)	(11)	(0)	(1)			(100)
夕食	17	18	19	20	21	22	不明	合計
	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃		
	6	40	146	66	8	3	0	269
	(2)	(15)	(54)	(25)	(3)	(1)	(0)	(100)
洗濯	0~5	6~7	8~9	10~12	13~17	18~24	不明	合計
	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃		
	0	64	132	28	7	37	5	273
	(0)	(23)	(48)	(10)	(3)	(14)	(2)	(100)
入浴	0~6	7~16	17~18	19~20	21~22	23~24	不明	合計
	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃	時頃		
	1	2	14	109	129	13	4	272
	(0)	(1)	(5)	(41)	(47)	(5)	(1)	(100)

(注) 単位は戸、( )は割合(%)。

うに、大半がサラリーマンで、工場や事業場及び農家はほとんどなく、従って、機械油などの鉱物油が排出されることがなかったためと思われる。

動植物油及び高級脂肪酸は、朝8時をピークとしてその前後で高濃度を示し、夜は18時をピークとしてそれ以降で高濃度を示している。これは、表4の朝食と夕食の時間帯と一致している。このM住宅団地は、表3のとおり合併浄化槽が全くなく、生活雑排水は未処理のまま下水へ排出されるため、食事の準備や後かたづけによって生じた動植物油及び高級脂肪酸がこのような濃度変化に表われたものであろう。

全油分と動植物油及び高級脂肪酸との差がせっけんと考えられる。図6のこの差は、8時前後及び20時以降に大きく、特に20時以降の差が大きい。表4によると、せっけんが使用されると思われる洗面及び洗濯の時間帯は7~8時前後であり、これが8時前後のせっけん濃度とし

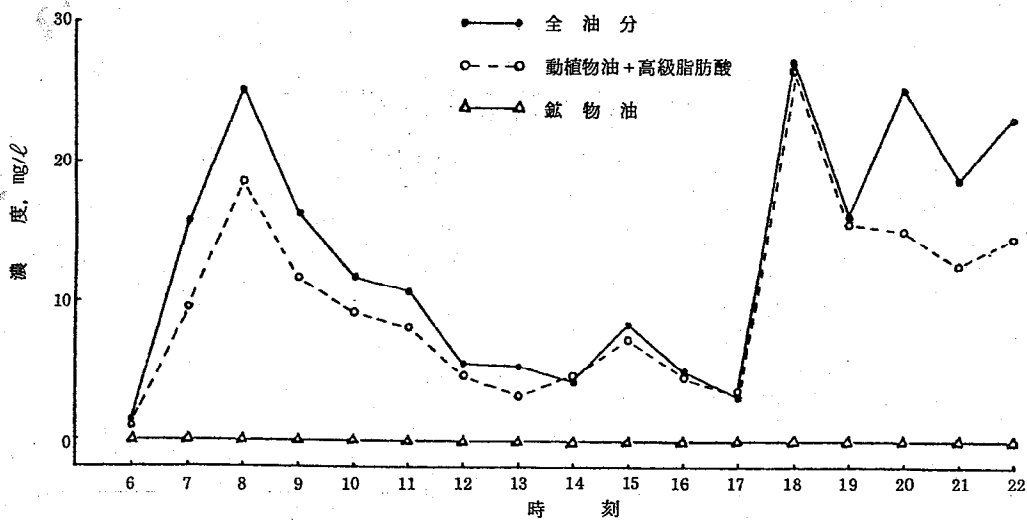


図6 生活排水中の油分の経時変化(OCB換算値)

て表われたものと思われる。また、入浴の時間は、アンケートの回答者の88%が19時から22時と回答していることから、20時以降のせっけんの濃度は、入浴に使用されたせっけんが排出されたものであろう。

このようにM住宅団地における生活排水中の全油分は、鉱物油を全く含まず、大部分が動植物油及び高級脂肪酸であり、それは食事に起因するものであると思われる。また、朝及び夜の全油分には、せっけんの妨害が大きいことが明らかになった。

#### 4. まとめ

四塩化炭素抽出-赤外線分析法により、生活排水中の油分組成を明らかにすることを試みて、次の知見を得た。

- (1) 動植物油及び高級脂肪酸は、その種類により赤外線吸収に差があるので、OCB換算値は、その種類が変わると値が変わる。従って、より正確な油分データを得るには、生活排水中のこれらの種類を明らかにする必要がある。
- (2) 試料を強アルカリ性として、生活排水中の油分を分析した場合は、せっけんは四塩化炭素に抽出されないで、油分の妨害とならない。しかし、高級脂肪酸の一部がナトリウム塩となり抽出されないで、油分の負の妨害となる恐れがあった。なお、陰イオン界面活性剤のうちスルホン酸塩及び硫酸塩は油分の妨害にならなかった。
- (3) M住宅団地の生活排水中の油分は、鉱物油は全く含まず、動植物油が大部分であった。
- (4) M住宅団地のような生活排水中の油分を、JISK 0102の「25 四塩化炭素抽出物質」の方法に準

じて酸性で定量すると、朝及び夜は、せっけんの妨害が大きいことが明らかになった。

#### — 参考文献 —

- 1) 河崎忠雄他：愛知県公害調査センター所報 No. 8, 14~25, 1980.
- 2) 富山県公害センター，年報，No. 13, 90~99, 1985.
- 3) 中山真治他：用水と廃水，Vol. 32, No. 7, 574~580, 1990.
- 4) 重江伸也他：福岡県衛生公害センター，No. 7, 101~103, 1980.
- 5) 千葉 恵他：仙台市衛生試験所報，No. 18, 381~396, 1988.
- 6) 安部明美他：神奈川県公害センター研究報告，No. 5, 17~26, 1983.
- 7) 渡辺正敏他：名古屋市公害研究所報，No. 20, 49~55, 1990.
- 8) 重田道正他：山口県公害センター年報，No. 8, 20~31, 1982.
- 9) (財)日本規格協会 詳解工場排水試験方法，1987.
- 10) 高野美子他：仙台市衛生試験所報，No. 17, 208~213, 1987.
- 11) 清水政美：公害と対策，Vol. 15, No. 1, 75~77, 1979.
- 12) 科学技術庁編：日本食品脂溶性成分表，1989.
- 13) 日本石鹼洗剤工業会：Q & A 石けん・合成洗剤に関する質問回答集
- 14) 日本薬学会編：衛生試験法注解，1980.
- 15) 愛媛県：生活雑排水対策事例調査報告書，1991.

# 生活雑排水対策事例調査(1)

## — 下水の水質特性 —

楠 憲一・毛利作太郎・岡 裕三  
青木平八郎・林 弘・御手洗清

### 1. はじめに

全国の平成元年度における生活環境の保全に関する環境基準の達成状況は、有機汚濁の指標であるBODまたはCODでみると、河川で73.8%、湖沼で46.3%、海域で82.4%であり、特に、湖沼、内湾、内海等の閉鎖性水域や都市中小河川で依然として達成率が低いとされている。<sup>1)</sup> また、これらの公共用水域の汚濁の原因については、生活排水によるところが大きいと言われている。<sup>1)~4)</sup> これに対し、下水道整備の促進、水質汚濁防止法の改正等により対策が講じられてきたが、<sup>1,5)</sup> 依然として未処理で放流されている生活雑排水も多く、生活排水対策は今後の重要な課題である。

生活排水対策としては下水道整備が優れているが、この他にも種々の方法<sup>2),6)~9)</sup>が検討されている。これらの対策の導入を検討する場合、生活排水の水質が公共用水域へどの程度影響しているのかを把握することが重要である。生活排水の汚濁レベルについては種々の報告<sup>9)~13)</sup>があり、原単位も求められるが、数値に差があり、生活様式、家族構成等により異なるものと考えられる。

そこで、形態の異なる集落における生活排水に起因する下水の水質を把握するため、都市型集落、都市型集落と農村型集落の中開型の集落(以下中間型集落という。)および農村型集落について、生活排水が流入する下水路の水質調査を実施した。また、下水と河川の水質を比較するため、下水が流入する河川の水質調査を実施した。

この結果、生活排水に起因する下水の水質レベル、下水の河川水への影響等生活雑排水対策を検討するのに参考となる知見が得られた。

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査場所

下水は図1に示した砥部町原町地区、五十崎町古田地区および松野町吉野地区の生活排水が流れる下水路で採取し、河川水はそれぞれの下水が流入する河川で

採取した。

砥部町原町地区は松山市のベッドタウンであり、世帯数が337戸で、単独浄化槽数が277基あり、都市型集落を形成している。この地区の下水は重信川の支川である砥部川に流入する。

五十崎町古田地区は世帯数が199戸で、単独浄化槽数が73基あり、中間型集落を形成している。この地区の下水は肱川の支川である小田川に流入する。

松野町吉野地区は田園地帯にあり、世帯数が24戸で、単独浄化槽数が2基あり、農村型集落を形成している。この地区の下水は広見川に流入する。

#### 2.2 調査時期

下水と河川水はそれぞれ1時間毎に24回採取した。調査は以下のとおりいずれも火曜日から水曜日の間に実施した。

砥部町原町地区 : 5月22日~23日  
五十崎町古田地区 : 5月29日~30日  
松野町吉野地区 : 6月12日~13日

#### 2.3 調査項目

調査項目は表1に示した12項目と流量であった。流量は水路の形状から、砥部町原町地区の下水につ

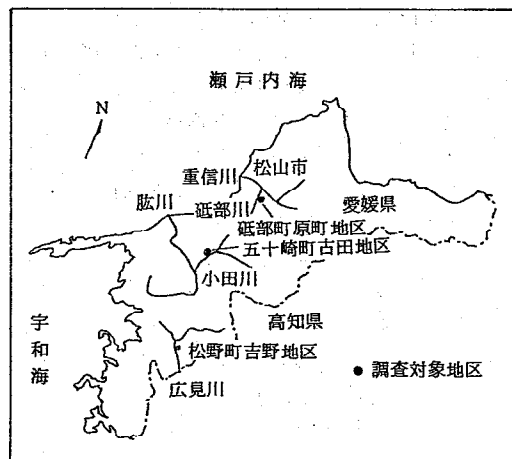


図1 調査場所

いては新たに設置した三角セキで測定し、その他の2地区の下水については浮子による方法で測定した。河川の流量はいずれも浮子による方法で測定した。

### 3. 調査結果と考察

砥部町原町地区の下水中のBOD, MBASおよび油分の濃度を図2に示した。

BODは8時から10時の間および20時から22時の間が高く、夜間と12時から17時の間が低かった。1日の人の生活パターンから類推すると、BODの午前中のピークは朝食のための炊事、用便および洗濯による排水が主たる原因と考えられ、夜のピークは夕食のための炊事および風呂の排水に起因するものと考えられた。また、MBASは洗濯による排水が原因と考えられ、9時から11時が最も高く、この時間帯に洗濯をした家庭が多いと思われたが、これ以外の時間帯でも流出していた。油分は21時前後が極端に高く、この原因は夕食のあとかたづけによる排水とみられたが、この時間帯は入浴の時期でもあり、風呂の排水も一因と考えられた。

また、これら以外の項目については、CODはBODとほぼ同様の日変化を示し、SS, T-P, T-Nおよび大腸菌群数は午前中の8時にピークとなる日変化を示した。

一方、五十崎町古田地区の下水では、砥部町原町地区の下水とは多少異なり、油分は18時から20時の間で濃度が高く、それ以外の項目については9時または10時にピークとなる日変化を示した。

さらに、松野町吉野地区の下水については、全ての項目が不規則な変動をしたのが特徴であった。この理由として、世帯数が少なく一戸の特定の家事による排水の影響が大きく作用したためと考えられた。

これら3地区の下水の水質調査結果をまとめて表2に、またそれぞれの下水が流入する3河川の水質調査結果を表3に示した。下水は河川水に比べ汚濁物質の濃度が高く、変動係数を求めたところ水質変動も下水の方が大きい結果となった。

下水と河川水の汚濁レベルの比較をするため、濃度の平均値の比をとったところ表4が得られた。BODではいずれの地区でも下水は河川水に比べ20倍以上で、その他の項目においても高い比となり、河川の汚濁防止には生活排水対策が重要であることを示した。

3地区の下水の汚濁源で最も特徴的なことは、浄化槽排水の流入量の違いである。3地区の浄化槽の設置率は以下のとおりであった。

砥部町原町地区 82%

表1 分析方法

調査項目	分析方法
pH	JIS K 0102
DO	JIS K 0102
BOD	JIS K 0102
COD	JIS K 0102
溶解性COD	GF/Cろ過, JIS K 0102
SS	JIS K 0102
MBAS	JIS K 0102
T-P	昭和46年環境庁告示第59号, 昭和57年改正
T-N	昭和46年環境庁告示第59号, 昭和57年改正
NH <sub>4</sub> -N	海洋観測指針
油分	JIS K 0102 (四塩化炭素抽出物質)
大腸菌群数	昭和37年厚生省建設省省令第1号

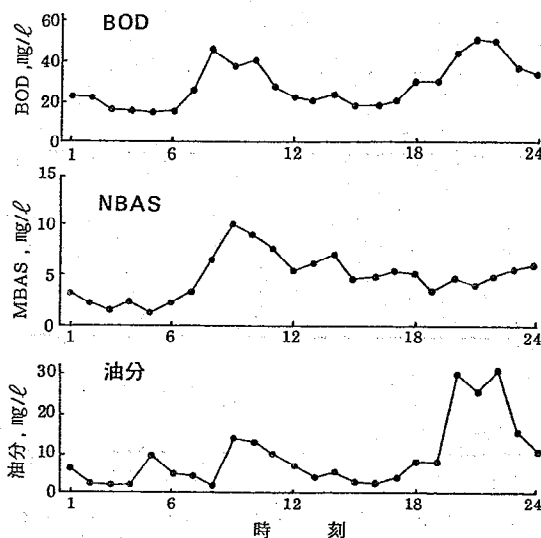


図2 砥部町原町地区の下水中のBOD, MBAS及び油分

五十崎町古田地区 37%

松野町吉野地区 8%

浄化槽排水は処理方式および維持管理によって排水の水質は異なる<sup>14)16)</sup>が、一般にT-PおよびT-Nが高いとされている。<sup>9)13)</sup>またT-N中のNH<sub>4</sub>-Nの比率が高いことも特徴とされている。そこで3地区の下水について有機汚濁の指標であるBODと、富栄養化原因物質であるT-P, T-NおよびNH<sub>4</sub>-Nの比較を行い浄化槽排水による影響を検討した。表2から砥部町原町地区、五十崎町古田地区および松野町吉野地区のBODの平均値はそれぞれ28.2mg/l, 53.4mg/lおよび105mg/lであり、T-Pの平均値はそれぞれ1.51mg/l, 1.40mg/lおよび1.21mg/lであり、T-Nの平均値はそれぞれ12.2mg/l, 8.8mg/lおよび8.9mg/lであり、NH<sub>4</sub>-Nの平均値はそれぞれ9.90mg/l, 7.24mg/lおよび1.23mg/lであった。

表2 下水の水質調査結果

砥部町原町地区

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	7.76	6.7	1.7	14.1	10.1	6.6	3.2	1.09	1.08	8.5	6.11	1.5	7.9×10 <sup>5</sup>
最大	37.0	7.3	5.7	50.5	23.9	17.8	41.7	10.1	2.65	15.6	15.6	30.0	1.1×10 <sup>7</sup>
平均	16.9	7.1	3.9	28.2	17.4	11.5	15.1	4.80	1.51	12.2	9.90	9.1	3.7×10 <sup>6</sup>
S.D.	7.16	0.2	1.2	11.5	4.5	3.1	9.8	2.29	0.38	1.8	2.43	8.3	2.7×10 <sup>6</sup>
σ <sub>0</sub>	42	3	31	41	26	27	65	48	25	15	25	91	73

n = 24

五十崎町古田地区

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	2.77	5.9	0.3	20.4	16.6	12.4	11.3	2.52	1.17	7.1	4.56	3.9	1.4×10 <sup>5</sup>
最大	11.3	7.1	2.0	213	76.2	52.1	52.8	7.35	2.30	13.4	11.8	29.6	3.5×10 <sup>7</sup>
平均	6.38	6.8	1.3	53.4	29.9	20.3	22.6	3.80	1.40	8.8	7.24	8.7	2.4×10 <sup>6</sup>
S.D.	2.52	0.3	0.4	43.2	14.8	10.5	11.0	1.30	0.28	1.6	1.47	5.2	7.0×10 <sup>6</sup>
σ <sub>0</sub>	39	4	31	81	49	52	49	34	20	18	20	60	290

n = 24

松野町吉野地区

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	0	5.5	1.8	15.4	13.8	9.0	9.6	2.04	0.20	2.6	< 0.02	2.4	1.7×10 <sup>5</sup>
最大	1.40	8.7	8.3	258	91.7	79.4	113	95.3	4.55	26.5	6.30	59.7	9.2×10 <sup>7</sup>
平均	0.59	6.5	3.6	105	42.7	29.8	34.9	12.1	1.21	8.9	1.23	16.0	1.7×10 <sup>7</sup>
S.D.	0.47	0.6	1.8	78.2	26.7	20.0	23.4	21.7	1.14	7.9	-	15.4	2.4×10 <sup>7</sup>
σ <sub>0</sub>	80	9	50	74	63	67	67	180	94	89	-	96	140

n = 18 (水量のみ n = 24)

表3 河川水の水質調査結果

砥部川

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	5,810	6.9	8.7	0.7	1.9	1.4	4.2	< 0.02	0.11	3.8	0.06	< 0.8	1.7×10 <sup>4</sup>
最大	6,950	8.2	10.2	2.0	3.0	2.2	20.0	0.09	0.17	4.4	0.28	0.9	3.5×10 <sup>5</sup>
平均	6,070	7.7	9.4	1.3	2.4	1.9	7.3	0.02	0.13	4.0	0.13	< 0.8	7.1×10 <sup>4</sup>
S.D.	310	0.3	0.5	0.4	0.3	0.2	4.0	-	0.02	0.1	0.05	-	6.9×10 <sup>4</sup>
σ <sub>0</sub>	5	4	5	31	13	11	55	-	15	3	38	-	97

n = 24

小田川

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	13,600	7.9	8.1	< 0.5	1.4	1.0	1.7	< 0.02	0.05	1.0	0.02	< 0.8	1.3×10 <sup>3</sup>
最大	15,500	8.5	10.1	0.9	1.7	1.5	3.4	0.04	0.06	1.1	0.04	< 0.8	4.9×10 <sup>4</sup>
平均	14,500	8.2	9.1	0.6	1.5	1.3	2.4	< 0.02	0.06	1.0	0.03	< 0.8	1.7×10 <sup>4</sup>
S.D.	600	0.2	0.8	-	0.08	0.1	0.3	-	0.004	0.004	0.006	-	1.5×10 <sup>4</sup>
σ <sub>0</sub>	4	2	9	-	5	8	13	-	7	0	2	-	88

n = 24

広見川

項目	水量 (m <sup>3</sup> /時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
最小	35,600	7.4	8.2	< 0.5	1.8	1.3	3.0	< 0.02	0.04	0.6	< 0.02	< 0.8	3.3×10 <sup>3</sup>
最大	46,500	8.4	9.5	0.8	2.4	1.9	4.1	< 0.02	0.05	0.9	0.04	< 0.8	3.5×10 <sup>4</sup>
平均	40,600	7.7	8.7	< 0.5	2.0	1.7	3.5	< 0.02	0.05	0.7	< 0.02	< 0.8	1.4×10 <sup>4</sup>
S.D.	3,500	0.4	0.5	-	0.2	0.1	0.3	-	0.04	0.07	-	-	8.4×10 <sup>3</sup>
σ <sub>0</sub>	9	5	6	-	10	6	9	-	8	10	-	-	60

n = 24



表4 下水中の濃度と河川水中の濃度の比(下水中の濃度/河川水中の濃度)

地区名	BOD	COD	MBAS	T-P	T-N	油分	大腸菌群数
砥部町原町地区	22	7	240	12	3	>11*	53
五十崎町古田地区	89	20	>190*	23	9	>10*	95
松野町吉野地区	>210*	21	>240*	24	13	>20*	620

(注) \* 河川水中の濃度が検出下限値未満であったので、下水中の濃度と検出下限値の比を求めた。

この関係を簡単な大小関係で表わすと以下のとおりとなった。

下水のBOD濃度 砥部町<五十崎町<松野町  
 下水のT-P濃度 砥部町>五十崎町>松野町  
 下水のT-N濃度 砥部町>五十崎町=松野町  
 下水のNH<sub>4</sub>-N濃度 砥部町>五十崎町>松野町

以上のようにBODの大小関係とその他の項目の大小関係は逆の関係となった。生活雑排水は未処理で排出されるため有機物濃度が高く、松野町吉野地区でみられるようにBOD濃度が高くなり、これに有機物の処理がなされた浄化槽排水が混入すると、砥部町原町地区や五十崎町古田地区でみられるようにBOD濃度を下げるものと考えられた。一方、浄化槽は本来リンや窒素を除去するために設計されていないので、原単位の高い尿中のリンや窒素はあまり処理されずに排出され、この結果下水中のこれらの濃度を高めたものと考えられた。以上のとおり、3地区の下水の水質には特徴があり、未処理で排出される生活雑排水がほとんどである松野町吉野地区ではBOD濃度が高く、浄化槽排水が多く排出される砥部町原町地区および五十崎町古田地区ではリンや窒素が高くなる傾向を示した。

COD中のd-CODの占める割合を下水と河川水について求め図3に示した。下水では各地区とも3分の2をd-CODが占めていた。これはCODの汚濁負荷量を削減するためにはd-CODに対する対策が効果的であることを示している。生活排水のCOD汚濁負荷量原単位は台所排水が最も高く、大半を占めている<sup>9,13)</sup>したがって、有機汚濁の削減対策には台所での汁物に対する対策が効果的であるといえる。この方法としては米のとぎ汁の肥料としての利用、油、汁物のキッチンペーパーによるふきとりなどが効果的であると考えられる。また洗剤または石けんもCODの発生源であるため、<sup>17)</sup>これらの使用の適正化も必要であろう。一方河川水については、ほぼ8~9割をd-CODが占めていた。d-COD成分は河川水質の主たる汚濁原因となり、不溶性CODは水路または河川で沈澱し、底質環境を悪化させる原因となるものと考えられた。

公共用水域への発生源からの影響について議論する

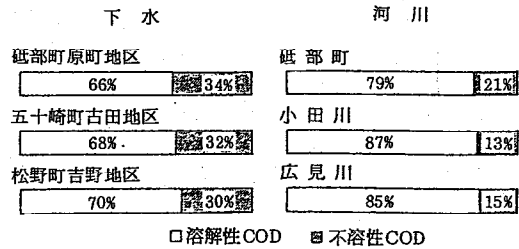


図3 CODの形態

場合、量的な把握が重要である。そこで砥部町原町地区の下水について汚濁負荷量の変化を求め図4に示した。水量は8時前後が最も多く、19時以降も多かった。これに汚濁物質の濃度をかけると汚濁負荷量が求められる。BODは9時前後と22時前後にほぼ同程度の汚濁量が流出し、MBASは午前中に多くが流出し、油分は20時以降に1日の大半が流出する結果となり、汚濁物質の流出が特定の時間帯に集中する傾向を示した。

住民の快適生活への指向は強く、トイレの水洗化は今後も進み、浄化槽は増加するものと考えられる。一方生活雑排水についても現状のままでは汚濁負荷量を削減させるような要素もない。それゆえ、公共用水域の水質を改善するためには、下水道をはじめとする処理施設の整備が必要であろう。なお、下水道は都市域を設計の基本としており、農村域については他の施設の方が適していると考えられる。したがって、これらの処理施設の導入には対象とする地域の諸条件を十分把握し、検討する必要がある。また、工場で言えば用水対策および工程内対策に相当する家庭内対策も有効と考えられる。

#### 4. おわりに

生活排水による汚濁の実態を把握するため、形態を異にした都市型集落、中間型集落および農村型集落について、下水およびその下水が流入する河川の水質調査を実施した。

各下水の水質は汚濁しており、その水質変動も河川

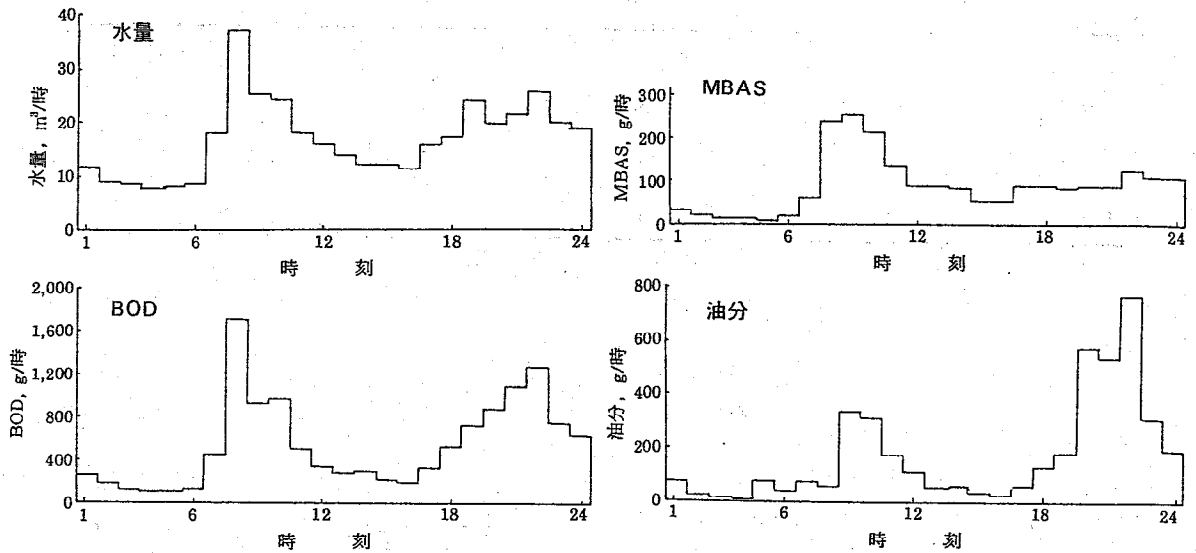


図4 砦部町原町地区の下水の汚濁負荷量

水に比べ大きかった。また下水は河川の水質悪化の原因となっており、河川の水質改善には生活排水対策が重要と考えられた。

調査した3地区の下水の水質には特徴があり、未処理で排出される生活雑排水がほとんどである松野町吉野地区ではBOD濃度が高く、浄化槽排水が多く排出される砦部町原町地区および五十崎町古田地区ではリンや窒素が高くなる傾向を示した。

下水におけるd-CODはCODのうちの3分の2を占めており、有機汚濁の削減対策には台所での汁物に対する対策が効果的と考えられ、洗剤、石けんの適正使用も効果があると考えられた。

汚濁物質の日変化は、濃度変化よりも特徴的な変動をしており、汚濁物質の流出が特定の時間帯に集中する傾向を示した。

平成2年6月、生活排水対策を主たる目的として水質汚濁防止法が改正された。今、将来の水環境を考え、本腰を入れて取り組む時期にきている。

— 参考文献 —

- 1) 環境庁編：環境白書平成3年版総説，37～47，1990。
- 2) 藤原正弘：用水と廃水，Vol. 29, No. 1, 5～10，1987。
- 3) 尾藤明子他：用水と廃水，Vol. 33, No. 7，549～555，1991。
- 4) 早瀬隆司：用水と廃水，Vol. 32, No. 1，13～19，1990。

- 5) 藤田八輝：用水と廃水，Vol. 32, No. 11，989～994，1990。
- 6) 森 一晃：用水と廃水，Vol. 29, No. 1，11～15，1987。
- 7) 平石尹彦：用水と廃水，Vol. 30, No. 4，307～313，1988。
- 8) 稻森悠平他：用水と廃水，Vol. 32, No. 11，970～977，1990。
- 9) 環境庁水質保全局：生活雑排水対策指導指針，1988。
- 10) 武藤暢夫：用水と廃水，Vol. 19, No. 5，583～591，1977。
- 11) 細見正明他：用水と廃水，Vol. 30, No. 6，549～555，1988。
- 12) 松重一夫他：用水と廃水，Vol. 32, No. 5，386～390，1990。
- 13) 桜井敏郎他：神奈川県衛生研究所報告，No. 9，55～56，1979。
- 14) 楠本正康：用水と廃水，Vol. 18, No. 10，1234～1248，1976。
- 15) 楠本正康：用水と廃水，Vol. 18, No. 12，1377～1389，1976。
- 16) 早川 登：用水と廃水，Vol. 14, No. 7，811～817，1972。
- 17) 楠本正康：用水と廃水，Vol. 22, No. 4，389～397，1980。

## 生活雑排水対策事例調査(2)

### — 家庭内対策 —

楠 憲一・毛利作太郎・岡 裕三  
青木平八郎・林 弘・御手洗清

#### 1. はじめに

公共用水域の水質汚濁の原因として生活排水の占める割合が大きく、特に調理、洗濯、入浴等のいわゆる生活雑排水については未処理で放流される場合が多いため、この対策が重要とされている。<sup>1)~3)</sup>これに関しては第1報で下水と河川の水質調査を実施し、下水は河川の水質悪化の原因となっており、河川の水質改善には生活排水対策が重要であること、および生活雑排水はBOD濃度が高く有機汚濁の原因となっていることを報告した。

生活雑排水の汚濁負荷量削減対策には下水道整備が必要であるが、その整備率は年1~2%程度である<sup>1)</sup>これをおきなものとして、小型合併浄化槽による処理<sup>3,4)</sup>土壌トレンチ法<sup>5)</sup>、水路直接浄化法<sup>6)</sup>等種々の方法がある。家庭内対策もその一つであり、未処理で排出される生活雑排水中の汚濁物質を個々の家庭の努力で軽減するものである。家庭内対策は工場での排水対策で言えば、用水対策と工程内対策に相当し、汚濁負荷量の削減が期待できるものである。

この家庭内対策による汚濁負荷量の削減効果に関する調査については各地で実施されてきたが<sup>7)~11)</sup>、その効果は地区によって差がある。この原因は対象とする地区の住民の家族構成、生活様式等の違いによるものと思われる。

そこで、愛媛県における生活雑排水による汚濁負荷の削減対策のための基礎資料とするために、形態の異なった集落の下水の汚濁実態および家庭内対策による汚濁負荷量の削減効果を把握するための調査を実施した。対象集落として、都市型集落、農村型集落およびその中間型集落を選び、住民に家庭内対策を実践してもらい、その効果を下水の水質調査を実施することによって求めた。また、各家庭から排出される生活雑排水に関する情報、住民意識等を把握するために、職業、家事の時刻、家庭内対策の実践状況、生活雑排水問題に関する意識等のアンケート調査を実施した。これらの結果、生活雑排水対策に参考となる知見が得られた。

#### 2. 調査方法

##### 2.1 住民による実践活動

形態の異なった集落における家庭内対策による汚濁負荷量の削減効果を把握するために、表1に示す3集落を選び、住民に家庭内対策を実践してもらった。

また、実践活動期間は以下のとおりで、各地区2週間であった。

砥部町原町地区：6月20日~7月3日

五十崎町古田地区：6月30日~7月14日

松野町吉野地区：7月13日~7月28日

実践活動内容については、以下のとおりであった。

- ・台所対策用品(水きり袋、キッチンペーパー、油吸収剤)を使用する。
- ・米のとぎ汁は植木などに肥料として与える。
- ・洗剤は計量カップなどで正しく計って使う。
- ・風呂の残り湯は洗濯に使う。
- ・簡易沈澱槽や溜めますは定期的に清掃する。

##### 2.2 アンケート調査

アンケート調査は3地区の住民を対象として以下の事項について行った。

###### (実践活動前)

家族構成、職業、家事の時刻、台所排水の処理状況、洗剤の種類、風呂の残り湯の利用等。

###### (実践活動中)

台所対策用品の使用状況、その他の排水対策、生活排水問題に関する意識等。

##### 2.3 水質調査

水質調査は各地区の下水路で実施した。調査時期は以下のとおり実践活動前および実践活動中の2回実施

表1 調査地区の概要

地区名	世帯数 (戸)	人口 (人)	単独浄 化槽(個)	集落の 特徴
砥部町原町地区	338	1,094	277	都市型
五十崎町古田地区	199	644	73	中間型
松野町吉野地区	24	61	2	農村型

した。

砥部町原町地区：5月22～23日および6月26～27日  
 五十崎町古田地区：5月29～30日および7月5～6日  
 松野町吉野地区：6月12～13日および7月17～18日  
 採水は1時間毎24回行った。調査項目は、水質レベルを評価する項目としてpH、DO、BODおよび大腸菌群数、実践活動に対応する項目として流量、SS、COD、MBASおよび油分、富栄養化の原因となる項目としてT-P、T-NおよびNH<sub>4</sub>-N、家庭内対策の参考となる項目として溶解性COD（以下d-CODという。）とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 アンケート調査

3地区の住民を対象として生活排水に関するアンケート調査を行った結果、アンケートの回収率は以下のとおりであった。

##### 砥部町原町地区

実践活動前 80%，実践活動中 79%

##### 五十崎町古田地区

実践活動前 85%，実践活動中 85%

##### 松野町吉野地区

実践活動前 92%，実践活動中 92%

この結果の詳細は「生活雑排水対策事例調査報告書」<sup>12)</sup>に掲載したが、このうち本報告に特に関連する事項について以下検討する。

住民の年齢に関する調査では、砥部町原町地区が他の2地区に比べ若い年齢層の人が多かった。

職業の分類を図1に示したが、農林業とサラリーマンの比率が特徴的であり、砥部町原町地区はサラリーマンが79%を占め農林業がなく都市型の集落の特徴を示し、逆に松野町吉野地区では農林業が27%を占め農村型の集落の特徴を示した。五十崎町古田地区はこれら2地区の中間型の職業比率であった。

家庭からの生活雑排水の流出と関連する食事、洗濯および入浴の時刻を表2に示した。朝食は3地区とも7時頃が最も多かったが、五十崎町古田地区では他の2地区より多少遅い家庭が多かった。夕食は18時から20時の間が多く、朝食に比べ食事の時刻にやや差がみられた。台所排水は食事の準備およびあとかたづけの時に排出されるので、これらの食事の前後に排出される。

洗濯の時刻は、3地区とも8～9時頃が最も多かった。6～12時頃にほとんどの家庭が洗濯していたが、8～24時頃も10%前後あった。

入浴の時刻は19～22時頃が3地区とも90%近くを占めていた。風呂の残り湯を利用している家庭もあり<sup>12)</sup>この場合は洗濯時に入浴に起因する排水の一部が排出

される。

洗濯に使用している洗剤の種類を図2に示したが、ほとんどの家庭が合成洗剤（無リン）を使用していた。合成洗剤と石けんはいずれも有機汚濁の原因となるが、生物分解性は石けんの方が高く、有機汚濁の指標であるBOD値が高くなるとされている。<sup>13)</sup>また、プランクトンの増殖によって有機物が生産されるいわゆる富栄養化の原因となるリンを多く含む合成洗剤（有リン）は3地区とも数%であった。

家庭内対策の実践状況を実践活動前と実践活動中について図3に示した。

台所排水によるBODまたはCODの負荷量は生活排水のうちの大半を占めるが、<sup>9)</sup>特に家庭からの流出が多いと考えられる食事のあとかたづけの時の汚れものの処理に関する設問1「汚れのひどい食器やフライパンなどは、どのようにして洗っていますか。」に対する回答では、砥部町

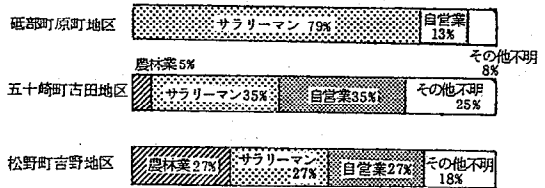


図1 職業分類

表2 食事・洗濯および入浴の時刻

朝食の時刻						（%）	
地区名	6時頃	7時頃	8時頃	9時頃	不明		
砥部町原町地区	9	85	11	0	1		
五十崎町古田地区	8	56	27	5	4		
松野町吉野地区	9	73	18	0	0		

夕食の時刻							（%）		
地区名	17時頃	18時頃	19時頃	20時頃	21時頃	22時以降	不明		
砥部町原町地区	2	15	54	25	3	1	0		
五十崎町古田地区	2	24	55	17	0	1	1		
松野町吉野地区	5	23	49	18	5	0	0		

洗濯の時刻								（%）	
地区名	0-5時頃	6-7時頃	8-9時頃	10-12時頃	13-17時頃	18-24時頃	不明		
砥部町原町地区	0	23	48	10	3	14	2		
五十崎町古田地区	0	23	44	16	2	10	5		
松野町吉野地区	0	22	56	9	0	9	4		

入浴の時刻								（%）	
地区名	0-6時頃	7-16時頃	17-18時頃	19-20時頃	21-22時頃	23-24時頃	不明		
砥部町原町地区	0	1	5	41	47	5	1		
五十崎町古田地区	1	1	6	40	44	3	5		
松野町吉野地区	0	0	9	50	41	0	0		

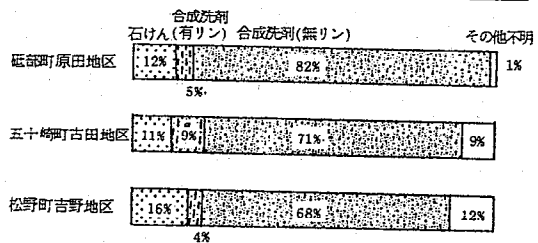


図2 洗濯に使用する洗剤の種類

原町地区と五十崎町古田地区ではほぼ3分の2の家庭が、松野町吉野地区では半数以上の家庭が汚れを拭きとってから洗っていると回答した。一方そのまま洗っている家庭は各地区ともほぼ3分の1を占めていた。

米のとぎ汁も有機汚濁の原因となるが、これに関しての設問2に対し、各地区とも実践活動前は流している家庭が3分の2程度あったが、実践活動中はかなり減っており、対策をした家庭が多かった。特に土地に余裕のある農村型集落での対策が目立っていた。

洗剤は有機汚濁の原因となるので、その使用は適量が見込まれる。設問3で計量カップを使用する家庭は実践活動前から砥部町原町地区および五十崎町古田地区ではそれぞれ82%および74%と多く、実践活動中ではあまり変化なかったが、松野町吉野地区では実践活動前の41%から実践活動中に73%となり改善した家庭が多かった。

風呂の残り湯の利用は用水対策として位置づけられ、家庭からの排水量を減らす効果がある。これに関する設問4に対し、各地区とも多少の改善がみられた。この対策については、風呂場と洗濯場の位置によって実践できにくい家庭もあったものと考えられた。

配布した水きり袋、キッチンペーパーおよび油吸収

剤の使用状況については、設問5〜7で大半の家庭が使用したと回答した。なお、油吸収剤の使用に関しては使用せずとの回答が3地区とも他と2品に比べ多少多いが、油を処理する必要のなかった家庭もあったものと考えられた。

以上のとおり、住民にお願いした家庭内対策について、総じて3地区ともよく実践してもらったことがわかった。

実践活動に参加した住民の生活排水問題に関する意識調査の結果を図4に示した。3地区とも実践活動前は、「以前から関心があった」と回答した人が半数以下であったが、実践活動に参加することによって、「以前から関心があったがより高まった」と回答した人と「以前は関心はなかったが、これを機に今後関心を持っていきたい」と回答した人を合わせるとほとんどとなった。これは実践活動によって、生活排水が近くの河川の汚濁と密接な関係があると再認識された結果と考えられ、住民に対する啓蒙効果は大きいことがわかった。

### 3.2 水質調査

3地区の下水の水質調査結果を表3に示した。砥部



図3 家庭内対策の実践状況

町原町地区と五十崎町古田地区は夜間も下水が流れていたため24回採水したが、松野町吉野地区は夜間に下水が流れない時刻もあったので分析数が多少少なくなった。また、五十崎町古田地区の実践活動中の調査では前日までの降雨による影響で実践活動前に比べかなり水量が多くなった。

pHは3地区ともほぼ中性付近であったが、松野町吉野地区のみ最小値と最大値にやや差があった。

DOは各地区とも低く、水温20℃の時の飽和DOが8.8mg/l、25℃で8.1mg/lであるので、3地区とも下水はかなりの不飽和状態であった。

BODは、砥部町原町地区の下水では実践活動前が14.1mg/lから50.5mg/lの範囲で平均28.2mg/l、実践活動中では11.8mg/lから75.2mg/lの範囲であり、一般の河川<sup>14)</sup>に比べかなり汚濁していた。五十崎町古田地区および松野町吉野地区も同様に高く、かなり汚濁していた。

大腸菌群数は3地区とも最小値が10<sup>5</sup>MPN/100ml以上であり、一般の河川<sup>14)</sup>と比べかなり高い値であった。

実践活動の効果을把握するために行ったCOD、SS、MBASおよび油分の実践活動前と実践活動中の汚濁負荷量の日変化を図5に示した。

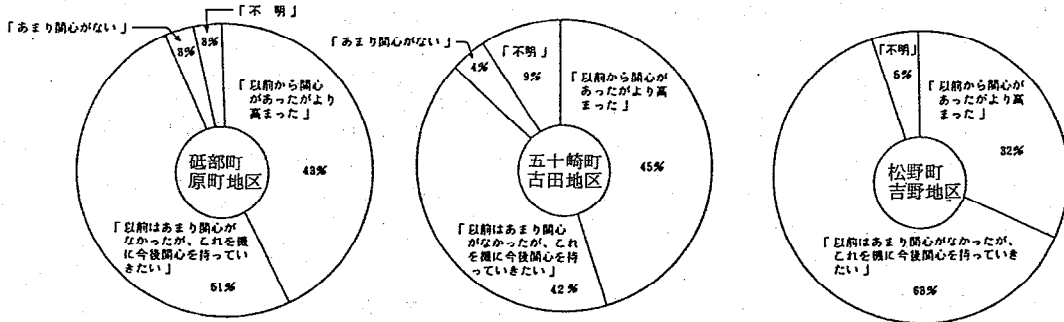


図4 実践活動に参加した住民の生活排水問題に関する意識

表3 下水の水質調査結果

砥部町原町地区

時期 (分析数)	項目	水量 (ml/時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
実践活動前 (n=24)	最小	7.76	6.7	1.7	14.1	10.1	6.6	3.2	1.09	1.08	8.5	6.11	1.5	7.9×10 <sup>5</sup>
	最大	37.0	7.3	5.7	50.5	23.9	17.8	41.7	10.1	2.65	15.6	15.6	30.0	1.1×10 <sup>7</sup>
	平均	16.9	7.1	3.9	28.2	17.4	11.5	15.1	4.80	1.51	12.2	9.90	9.1	3.7×10 <sup>6</sup>
実践活動中 (n=24)	最小	4.63	6.9	1.6	11.8	10.4	7.9	10.0	2.08	1.39	11.0	10.4	1.6	1.1×10 <sup>6</sup>
	最大	29.0	7.3	4.8	75.2	43.8	35.5	72.4	10.3	3.03	22.2	22.2	22.8	>2.4×10 <sup>8</sup>
	平均	14.0	7.1	2.8	34.4	19.7	13.4	26.8	5.15	1.81	14.1	13.8	9.0	—

五十崎町古田地区

時期 (分析数)	項目	水量 (ml/時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
実践活動前 (n=24)	最小	2.77	5.9	0.3	20.4	16.6	12.4	11.3	2.52	1.17	7.1	4.56	3.9	1.4×10 <sup>5</sup>
	最大	11.3	7.1	2.0	213	76.2	52.1	52.8	7.35	2.30	13.4	11.8	29.6	3.5×10 <sup>7</sup>
	平均	6.38	6.8	1.3	53.4	29.9	20.3	22.6	3.80	1.40	8.8	7.24	8.7	2.4×10 <sup>6</sup>
実践活動中 (n=24)	最小	10.0	6.5	1.1	6.1	6.3	4.4	4.4	0.68	0.48	2.8	1.84	1.2	1.3×10 <sup>6</sup>
	最大	23.2	7.1	2.8	43.5	22.0	15.5	24.0	2.64	0.91	6.5	5.68	12.1	>2.4×10 <sup>8</sup>
	平均	14.9	6.9	1.7	16.7	11.5	7.8	9.6	1.34	0.66	4.0	2.83	2.9	—

松野町吉野地区

時期 (分析数)	項目	水量 (ml/時)	pH	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	d-COD (mg/l)	SS (mg/l)	MBAS (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	油分 (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)
実践活動前 (水量:n=24, その他:n=18)	最小	0	5.5	1.8	15.4	13.8	9.0	9.6	2.04	0.20	2.6	<0.02	2.4	1.7×10 <sup>5</sup>
	最大	1.40	8.7	8.3	258	91.7	79.4	113	95.3	4.55	26.5	6.30	59.7	9.2×10 <sup>7</sup>
	平均	0.59	6.5	3.6	105	42.7	29.8	34.9	12.1	1.21	8.9	1.23	16.0	1.7×10 <sup>7</sup>
実践活動中 (水量:n=24, その他:n=19)	最小	0	5.9	2.2	6.8	6.9	5.3	6.4	0.68	0.19	1.8	<0.02	1.2	1.1×10 <sup>6</sup>
	最大	1.70	7.1	6.2	147	105	73.6	43.9	8.74	3.26	14.8	4.70	69.9	9.2×10 <sup>7</sup>
	平均	0.63	6.6	4.3	52.9	27.1	18.5	22.0	3.06	0.69	4.9	0.60	11.4	1.6×10 <sup>7</sup>

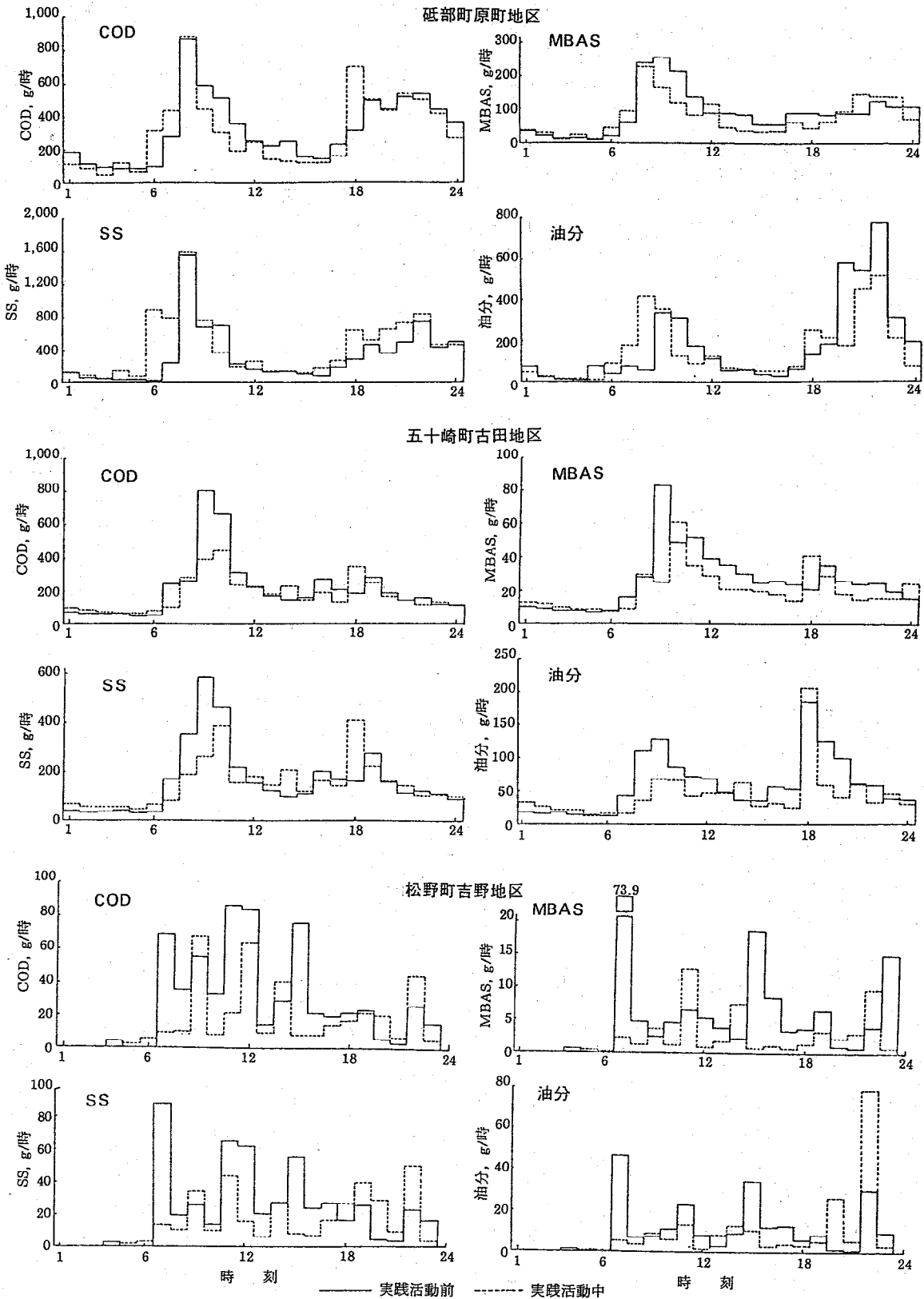


図5 汚濁負荷量の日変化

砥部町原町地区におけるCODについては、実践活動前、実践活動中とも8時前後と18時以降に汚濁負荷量が多かった。また、8時前後のピークは実践活動前に比べ実践活動中では多少早い時刻の方にずれていることと実践活動中の18時のピークが高いのが特徴であった。SSについては、実践活動前に比べ実践活動中では汚濁負荷量がほとんどの時刻で増加していた。特に6時から7時の増加量が目立っていた。MBASは実践活動前、実践活動中とも9時前後の汚濁負荷量が多かったが、実践活動中にその時刻の汚濁負荷量が減少したのが特徴的であった。油分は実践活動前で最も汚濁負荷量が多かった22時前後で実践活動中に減少していた。

五十崎町古田地区におけるCODについては、実践活動前に9時から10時の間に汚濁負荷量が多かったが実践活動中ではこの間の減少が大きかった。SSについては、実践活動前に8時から10時の間の汚濁負荷量が最も大きかったが、実践活動中ではこの間の減少量が大きく、逆に18時で多くなった。MBASについては実践活動中に全体的に減少していた。油分については実践活動前は18時から20時の間と8時から12時の間に汚濁負荷量が多かったが、実践活動中では19時から20時の間および8時から12時の間に減少していた。

松野町吉野地区においては、世帯数が24戸と少なく、一戸の特定の家事による影響が大きく、実践活動前、実践活動中とも不規則な日変化であったが、COD、SS、MBASおよび油分は1日全体としてみればいずれも実践活動中に減少していた。

富栄養化原因物質であるT-PおよびT-Nの汚濁負荷量の日変化を図6に示した。砥部町原町地区および五十崎町古田地区ではT-P、T-Nとも実践活動中の減少がみられなかったが、松野町吉野地区ではT-P、T-Nとも大巾な減少となった。リンと窒素の汚濁源単位は生活雑排水に比べ尿で多く、<sup>15-17)</sup> 浄化槽は元来有機物の除去を目的としており、脱リンおよび脱窒の効果は小さい。それゆえ、リンおよび窒素は浄化槽排水に多く含まれると考えられる。これらのことから浄化槽排水の流入の多い砥部町原町地区および五十崎町古田地区では実践活動の効果があらわれにくく、浄化槽排水の流入のほとんどない松野町吉野地区で実践活動の効果認められたものと考えられた。

T-Nに占めるNH<sub>4</sub>-Nの比率は図7のとおり砥部町原町地区で90%、五十崎町古田地区で77%、松野町吉野地区で13%となり、浄化槽の設置数が少ない地区ほど小さい値となった。

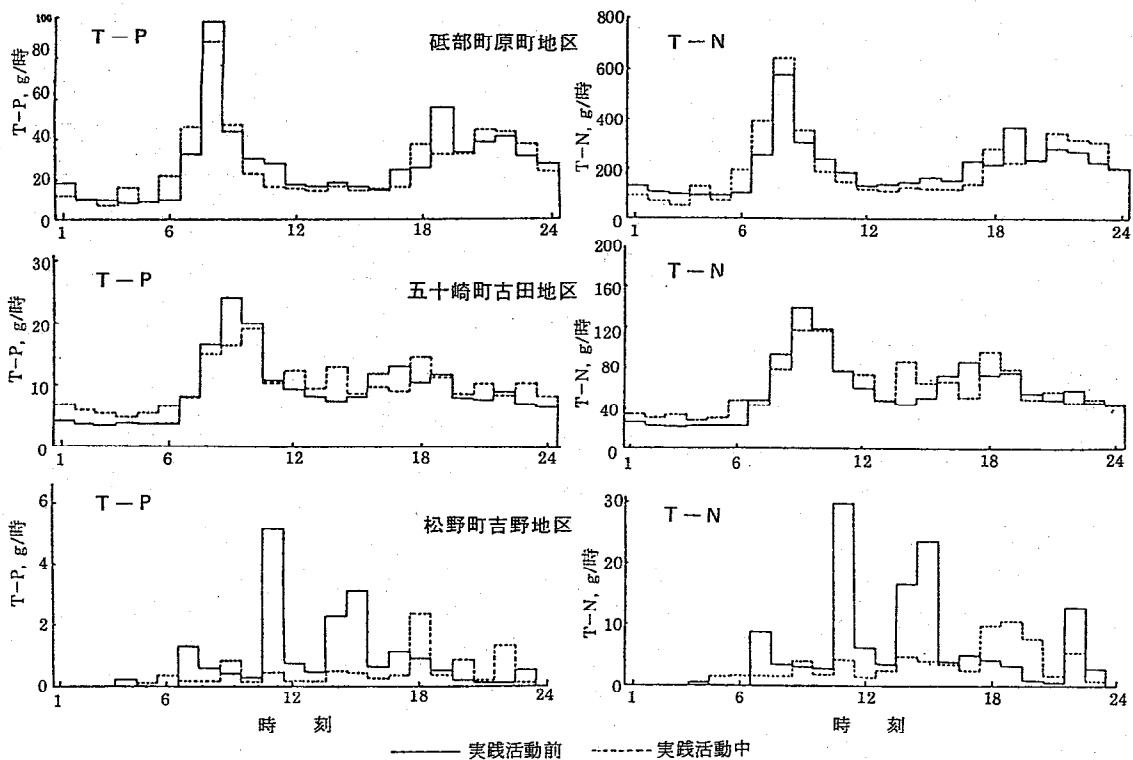


図6 汚濁負荷量の日変化



各地区における実践活動前と実践活動中におけるCODに占めるd-CODの割合を表4に示した。各地区とも、各調査時期ともほとんど差はなく、約3分の2をd-CODが占めていた。これは家庭内対策において汁物に対する対策が重要であることおよび今回の様な対策に対しては不溶性と溶解性のCODが同程度削減されたものと考えられた。

BOD, COD, SS, MBAS, T-P, T-Nおよび油分について、3地区の実践活動による汚濁負荷量の減少率を表5に示した。

砥部町原町地区においては、COD, MBAS, T-P, および油分が実践活動中に減少し、逆にBODおよびSSが増加していた。また、T-Nは変化がなかった。

五十崎町古田地区においては、BOD, COD, SS, MBASおよび油分が実践活動中に減少し、T-Nが増加し、T-Pは変化がなかった。概して、砥部町原町地区に比べ減少率が高かった。

松野町吉野地区は全ての項目が減少し、他の2地区に比べ最も減少率が高かった。

実践活動による削減効果については、都市型集落に比べ農村型集落の方が高かった。都市型集落で実践活動の効果が顕著でなかった理由としては、浄化槽排水の削減が期待できなかったことおよびアンケート調査から判断して従来から家庭内対策をしている家庭が多かったことが考えられた。

#### 4. おわりに

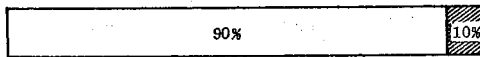
形態の異なる集落における家庭内対策の削減効果を把握するための水質調査及びアンケート調査を実施した。

アンケート調査の結果、お願いした家庭内対策を各家庭でおおむね実践していたことがわかった。また、生活排水問題については実践活動によって住民の関心が高まり、住民に対する啓蒙効果は大きいことがわかった。

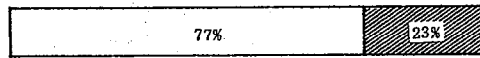
水質調査の結果、各地区の下水は実践活動前、実践活動中とも一般の河川に比べかなり汚濁していた。実践活動による汚濁負荷量はCOD, MBASおよび油分は3地区とも減少していた。また、富栄養化の原因となるT-PおよびT-Nは浄化槽排水が多い場合は削減効果は不明であったが、浄化槽排水があまり流入しない松野町吉野地区では家庭内対策の効果が認められた。また、都市型集落に比べ農村型集落の方が実践活動の効果が高い結果となった。

家庭内対策による汚濁負荷量の削減効果は先例によると数10%程度<sup>7~11)</sup>とされ、ある程度の削減効果が期待できるものの、大巾な削減効果が期待したい。生活排水対策には公共下水道、小規模下水道<sup>18)</sup>、合併浄化槽等

#### 砥部町原町地区



#### 五十崎町古田地区



#### 松野町吉野地区



□ NH<sub>4</sub>-N, ▨ NH<sub>4</sub>-N以外のN

図7 窒素の形態(2期平均)

表4 CODに占めるd-CODの割合

地区名	調査時期	d-COD/COD (%)
砥部町原町地区	実践活動前	66
	実践活動中	68
五十崎町古田地区	実践活動前	68
	実践活動中	68
松野町吉野地区	実践活動前	70
	実践活動中	68

表5 実践活動による汚濁負荷量の減少

砥部町原町地区 (kg/H)							
項目	BOD	COD	SS	MBAS	T-P	T-N	油分
実践活動前	13.0	7.6	7.6	2.2	0.7	5.0	4.2
中	14.0	7.3	10.0	1.9	0.6	5.0	3.7
減少率(%)	(-8)	(4)	(-32)	(14)	(14)	(0)	(12)
五十崎町古田地区 (kg/H)							
項目	BOD	COD	SS	MBAS	T-P	T-N	油分
実践活動前	9.7	5.1	3.9	0.62	0.2	1.4	1.4
中	6.5	4.4	3.7	0.50	0.2	1.5	1.1
減少率(%)	(33)	(14)	(5)	(19)	(0)	(-7)	(21)
松野町吉野地区 (kg/H)							
項目	BOD	COD	SS	MBAS	T-P	T-N	油分
実践活動前	1.5	0.63	0.52	0.17	0.02	0.13	0.23
中	0.77	0.39	0.36	0.06	0.01	0.07	0.20
減少率(%)	(49)	(38)	(31)	(65)	(50)	(46)	(13)

の処理施設の設置が望ましい。特に下流域に閉鎖性水域がある場合は、内部生産による富栄養化の原因となるリンおよび窒素が処理できる処理施設<sup>19)</sup>の設置が望まれる。また従来の下水道は市街地を念頭において設計手法が確立されたものである。<sup>18,20)</sup>これに反し、農村型集落については別の方式による処理が適しているとして種々の検討がなされてきた。<sup>21~23)</sup>また、中間型集

落にしても小規模下水道の方が向いているものと思われる。集落密度、生活圏域、管理面、処理費用、排水の放流先の水の利用状況等の検討をし、最も適した方法を適用すべきである。水路直接浄化法、嫌気性ろ床土壌トレンチ法<sup>24,25)</sup>等も検討の対象となるだろう。

なお、エネルギー回収を重視した処理施設<sup>26)</sup>では別であるが、一般的に用いられる方式による処理施設を設置する場合には流入負荷量を極力減らす方が維持管理上好ましいので、家庭内対策は有効と考えられる。したがって、処理施設の有無にかかわらず家庭内対策の重要性について啓蒙し、少しでも公共用水域の水質改善を旨すべきであると考えられる。

— 参考文献 —

- 1) 環境庁：平成3年度環境白書総説および各論，1990。
- 2) 藤田八暉：用水と廃水，Vol.32, No.11, 989～994, 1990。
- 3) 平石尹彦：用水と廃水，Vol.30, No.4, 307～313, 1988。
- 4) 籾木儀郎：用水と廃水，Vol.30, No.4, 317～328, 1988。
- 5) 山浦源太郎他：用水と廃水，Vol.25, No.4, 358～364, 1984。
- 6) 須藤隆一：用水と廃水，Vol.32, No.8, 663～667, 1990。
- 7) 大野善一郎他：千葉県水質保全研究所年報，135～153, 1984。
- 8) 安部明美他：神奈川県公害センター研究報告，No.9, 29～41, 1987。
- 9) 橋本圭司他：静岡県衛生環境センター報告，No.25, 99～108, 1982。
- 10) 愛知県環境部：生活排水実態調査報告書，1983。
- 11) 環境庁水質保全局：生活雑排水対策推進指導指針1988。
- 12) 愛媛県：生活雑排水対策事例調査報告書，1991。
- 13) 橋本正康：用水と廃水，No.22, Vol.4, 389～397, 1980。
- 14) 愛媛県：平成2年版環境白書，112～136, 1990。
- 15) 環境庁水質保全局：生活雑排水対策マニュアル，1982。
- 16) 桜井敏郎他：神奈川県衛生研究所研究報告，No.9, 55～56, 1979。
- 17) 武藤暢夫：用水と廃水，Vol.19, No.5, 583～591, 1977。
- 18) 石川忠男：用水と廃水，Vol.25, No.1, 5～11, 1983。
- 19) 稲森悠平他：公害と対策，Vol.27, No.9, 823～831, 1991。
- 20) 徳平 淳：公害衛生工学大系Ⅱ，1～151, 1966。
- 21) 末松雄祐：用水と廃水，Vol.27, No.4, 339～345, 1985。
- 22) 須恵 務：用水と廃水，Vol.27, No.4, 352～357, 1985。
- 23) 山浦源太郎他：用水と廃水，Vol.27, No.4, 358～364, 1985。
- 24) 稲森悠平他：用水と廃水，Vol.32, No.2, 145～152, 1990。
- 25) 稲森悠平他：用水と廃水，Vol.29, No.1, 51～59, 1987。
- 26) 松永 旭：用水と廃水：Vol.33, No.4, 324～328, 1991。

# 合併浄化槽排水のTOC, COD及びBODの関係について

毛利作太郎・青木平八郎・楠 憲一・岡 裕三・林 弘

## 1. はじめに

水中の有機性汚濁の指標としては、従来からCOD(化学的酸素要求量)やBOD(生物化学的酸素要求量)が用いられてきた。これらは、比較的簡単な装置や器具を使って手分析ができる利点があるが、特性試験であるので、分析条件により値が大きく変わる。また、COD及びBODは、有機物が完全に酸化されないため低めに定量されたり、一部の無機物によっても酸素が消費されるため、高めに定量されたりする。さらに、分析に長時間を要する等の欠点がある。

一方、TOC(全有機体炭素)は、水中の有機物を高温で酸化するためほぼ完全に酸化でき、有機物の理論値に近い数値が得られるため、すでに河川水中のTOC等について、いくつかの報告がなされている。<sup>1)~4)</sup>

そこで、今回は平成2年6月に水質汚濁防止法が改正され201人以上500人以下のし尿浄化槽が指定地域特定施設に追加されたのに伴い、これらの中から特に合併浄化槽について、TOC, COD及びBODを測定し、3項目間の関係を求め今後の基礎資料を得ることを目的としてとりまとめたので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査期間及び調査浄化槽数

平成2年12月, 22施設

平成3年9月~10月, 25施設

### 2.2 測定機器及び分析方法

TOC: TOC計

機種: 樹島津製作所製TOC 5000型

原理: 燃焼(680℃)-非分散型赤外線

ガス分析法

試料の前処理: 超音波処理 20分間

COD: 100℃過マンガン酸カリウム酸性法

(JIS K 0102)

BOD: 20℃, 5日間法(JIS K 0102)

## 3. 結果及び考察

平成2年12月に行ったCOD及びBODの調査結果を表1, 平成3年9月~10月に行ったTOC, COD及びBODの調査結果を表2に示す。

表1 合併浄化槽排水調査結果(平成2年12月)

事業場名	処理対象 (人槽)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	BOD /COD
A(飲食店)	220	5.1	0.5	0.10
B(保健センター)	219	4.6	0.6	0.13
C(飲食店)	500	5.8	0.8	0.14
D(スーパー)	205	5.2	2.0	0.38
E(社宅)	480	5.1	2.1	0.41
F(飲食店)	220	16	2.8	0.18
G(小学校)	333	7.8	3.2	0.41
H(小学校)	270	9.1	3.3	0.36
I(スーパー)	373	16	4.8	0.30
J(農協)	450	12	4.9	0.41
K(スーパー)	205	9.4	5.1	0.54
L(パチンコ店)	310	18	5.2	0.29
M(短期大学)	250	6.8	6.9	1.0
N(家具店)	240	18	9.8	0.54
O(パチンコ店)	368	20	15	0.75
P(薬品販売店)	300	34	16	0.47
Q(パチンコ店)	288	44	18	0.41
R(農業高校)	260	15	19	1.3
S(病院)	473	26	22	0.85
T(マンション)	220	29	26	0.90
U(病院)	225	58	52	0.90
V(マンション)	350	72	110	1.5
最小値	205	4.6	0.5	0.10
最大値	500	72	110	1.5
平均値	307	20	15	0.56

表2 合併浄化槽排水調査結果(平成3年9月~10月)

事業場名	処理対象 (人槽)	TOC (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	COD/ (TOC×2.66)	BOD/ (TOC×2.66)	BOD/COD
ア(社宅)	480	5.6	6.9	3.7	0.46	0.25	0.54
イ(小学校)	270	3.8	5.4	1.3	0.53	0.13	0.24
ウ(農協)	477	6.6	8.8	2.0	0.50	0.11	0.23
エ(団地)	353	8.1	12	4.2	0.56	0.19	0.35
オ(団地)	250	23	32	30	0.52	0.49	0.94
カ(団地)	250	12	24	19	0.75	0.60	0.79
キ(工場事務所)	400	4.5	7.5	2.4	0.63	0.20	0.32
ク(病院)	280	32	42	15	0.49	0.18	0.36
ケ(養護学校)	400	5.5	8.5	2.7	0.58	0.18	0.32
コ(団地)	216	3.4	11	2.1	1.2	0.23	0.19
サ(中学校)	484	5.2	7.0	<0.5	0.51	0.07	0.14
シ(小学校)	272	30	45	55	0.56	0.69	1.2
ス(運動公園)	459	6.2	6.9	<0.5	0.42	0.06	0.14
セ(スーパー)	254	82	81	110	0.37	0.50	1.4
ソ(農業高校)	220	10	13	7.7	0.49	0.29	0.59
タ(高校)	250	4.0	4.0	<0.5	0.38	0.09	0.25
チ(青年の家)	500	7.4	6.3	1.3	0.32	0.07	0.21
ツ(飲食店)	370	23	27	22	0.44	0.36	0.81
テ(病院)	310	4.1	5.7	1.0	0.52	0.09	0.18
ト(病院)	350	3.5	7.6	1.3	0.82	0.14	0.17
ナ(団地)	280	5.9	18	5.6	1.1	0.36	0.31
ニ(団地)	332	33	44	47	0.50	0.54	1.1
ヌ(病院)	464	35	40	29	0.43	0.31	0.73
ネ(高校)	345	9.7	12	13	0.47	0.50	1.1
ノ(中学校)	317	10	15	18	0.56	0.68	1.2
最小値	216	3.4	4.0	<0.5	0.32	0.06	0.14
最大値	500	82	81	110	1.2	0.69	1.4
平均値	343	15	20	16	0.56	0.29	0.55

表1及び表2から、調査した合併浄化槽の測定結果はTOCが3.4~82mg/l、平均15mg/l、CODが4.0~81mg/l、平均20mg/l、BODが0.5以下~110mg/l、平均16mg/lであり、比較的低濃度域が多かった。

TOC、COD及びBODの3項目間の相関関係及び相関係数を図1~図3、及び表3に示す。これからTOC、COD及びBODの3項目間には強い相関があることがわかる。

TOCは、有機汚濁物質を構成する全有機体炭素量であるので、TOCに2.66(C+O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>からO<sub>2</sub>/C=2.66)をかけた値が全有機体炭素が酸化したときに消費された酸素要求量と考えられる。したがって、COD/(TOC×2.66)、BOD/(TOC×2.66)は各々、理論値に対する割合と考えられる。表2にそれぞれの計算値を示す。CODは0.32~1.2の範囲で平均0.56、BODは0.06~0.69の範囲で平均0.29であった。COD及びBODともに平均値が理論値に対して低く、浄化槽排水の場合CODは50%前後、BOD

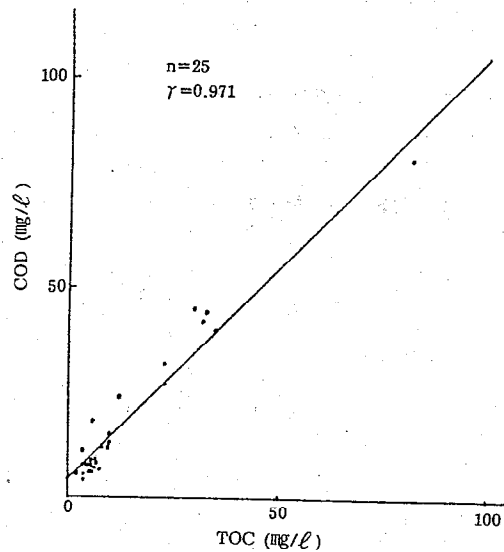


図1 TOCとCODの関係

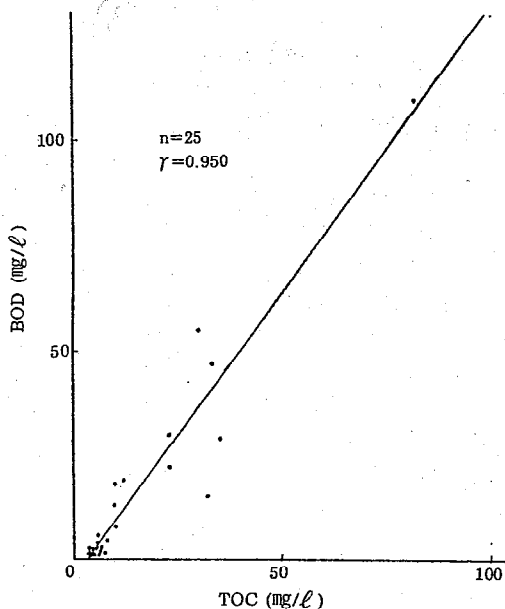


図2 TOCとBODの関係

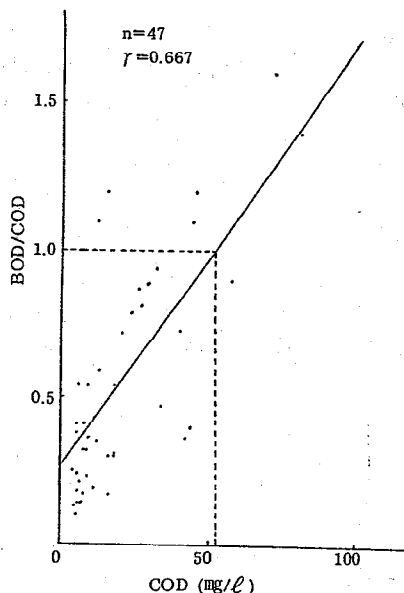


図4 CODとBOD/CODの関係

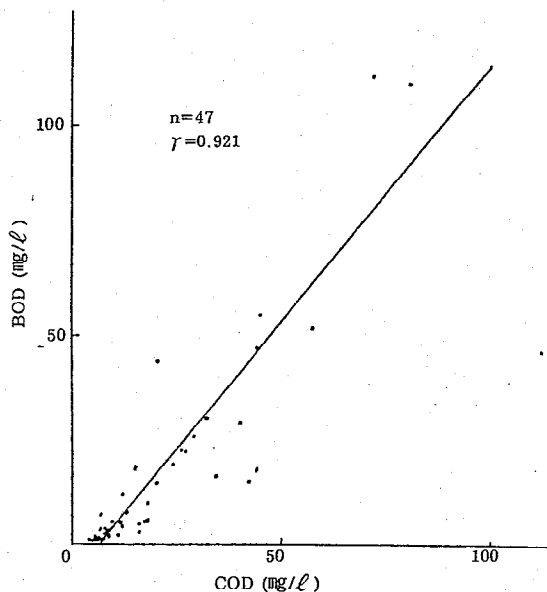


図3 CODとBODの関係

表3 TOC, COD及びBOD間の相関係数

	C O D	B O D
TOC	** $r = 0.971$ A = 4.20 B = 1.03	** $r = 0.950$ A = -4.26 B = 1.34
COD		** $r = 0.921$ A = -8.93 B = 1.23

(注) 1. \*\* 危険率1%  
2. 回帰式  $Y = A + BX$

は30%前後が酸化されたことが分る。このうち、CODで1以上の値があるのは、正の妨害を与える物質の影響が考えられる。BODで0.1以下のような小さい値は合併浄化槽ですでに十分生物処理がなされていたため生物分解されにくい有機物が残留し、TOCでは酸化計測されたがBODには計測されなかったものと思われる。

また、表1及び表2から、BOD/CODは0.10～1.5の範囲であり、平均0.55であった。さらに、CODとBOD/CODの関係を図4に示した。CODが52mg/ℓのときBOD/CODは1となり、CODがこれより高濃度のときは1より大きくなり、逆に低濃度のときは1より小さくなる傾向があった。これは、吉野ら<sup>5)</sup>がBODが60mg/ℓのときCODはBODのおおむね1倍の数値になると報告しているのとほぼ一致する。このことは、J. A. Azizら<sup>6)</sup>も報告しているように生物処理が進行するにつれて生物分解可能な有機物のみが消費され、生物分解されにくい有機物が残留するためBOD/CODは減少するものと思われる。また、CODとBOD/CODの間には強い相関がありCODとBOD間の二次相関を求めると $r = 0.96$ となり、一次相関係数( $r = 0.92$ )より大きな値となった。

#### 4. まとめ

合併浄化槽(201～500人槽)排水の調査を行った結果、TOC, COD及びBODの3項目間の関係について次のことがわかった。

(1) TOC, COD及びBODの3項目間には、強

い相関があった。

(2) TOCから求めた理論値に対するCOD及びBODの酸化率(平均値)は、CODが0.56、BODが0.29であった。

(3) CODとBODの比は、CODが約50 mg/lの時1となり、CODがこの濃度より大きい時はBODの方がCODより大きく、逆に、この濃度より低い時はBODの方がCODより小さい傾向が見られた。

最後に、今回は合併浄化槽について調査を行ったが今度は他の製造業等工場排水についても同様な調査を実施して、業種間の特徴を把握して行きたい。

—参考文献—

- 1) 吉川サナエ他：川崎市公害研究所年報，第17号，38～41，1991.
- 2) 林 久緒他：川崎市公害研究所年報，第17号，42～49，1991.
- 3) 高村義親他：用水と廃水，Vol. 21, No. 4, 382～388, 1979.
- 4) 落合正宏他：用水と廃水，Vol. 21, No. 6, 657～660, 1979.
- 5) 吉野常夫他：用水と廃水，Vol. 23, No. 1, 53～59, 1981.
- 6) J. A. Aziz 他：用水と排水，Vol. 23, No. 2, 216～218, 1981.

## 鹿野川湖の水質(第3報)

### — 富栄養化の現況 —

岡 裕三・青木平八郎・毛利作太郎・楠 憲一・林 弘

#### 1. はじめに

鹿野川湖は、愛媛県西部を流下している肱川の中流に位置する県下最大のダム湖で、昭和50年5月に環境基準湖沼B類型に指定されて以来、当センターにおいて環境基準監視調査を実施している。

鹿野川湖の水質については、昭和50～56年度の環境基準監視調査結果をまとめた第1報<sup>1)</sup>では、上層において水質の季節変動がみられること、また、昭和56、57年度に実施した富栄養化の程度を把握するための多層調査結果をまとめた第2報<sup>2)</sup>では、鹿野川湖は富栄養湖であり、窒素よりりんが制限的であることが報告されている。さらに、その後の報告<sup>3,4)</sup>でも水質及び植物プランクトンについて県下の他の湖沼と比較すると、鹿野川湖は富栄養化が進行していることが述べられている。

筆者らは、前回の富栄養化に係る多層調査<sup>2)</sup>からほぼ10年経過し、この間、水質の変化が予想されることから、変化の程度を把握することを目的として、平成2年度に再び多層調査を実施した。この多層調査結果に栄養塩類等の調査結果<sup>5)</sup>を加えて解析し、富栄養化の現況及び河川の影響等について検討したので、報告する。

#### 2. 調査方法等

調査地点は、鹿野川湖の1地点及び流入河川の3地点であり、それらを図1に示す。これらの測定点はいずれも環境基準地点である。

栄養塩類等の調査は、鹿野川湖においては、クロロフィルa、全りん及び全窒素について、昭和56年度以降(但し、全窒素のみ昭和58年度以降)、毎年度5、7、11、1月の4回、水深0.5、5、10、20mの4層で行っている。流入河川においては、全りん、全窒素について、昭和61年度以降、毎年度5、7、11、1月の4回行っている。

多層調査は、鹿野川湖測定点(堰堤付近)において平成2年4月～平成3年3月までの毎月、水深0.5、1、2、3、4、5、10、20、30mの8層で採水し、クロロフィルa、

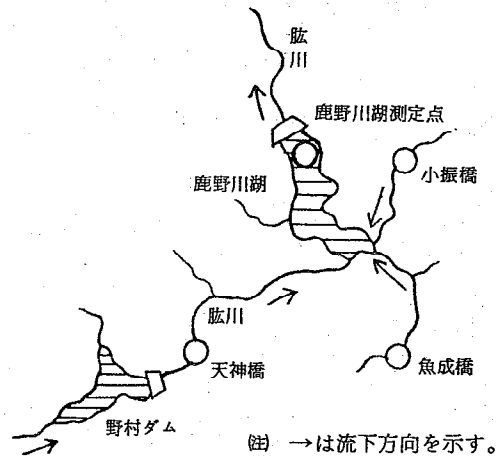


図1 測定点位置

表1 調査項目及び分析方法

調査項目	分析方法
・クロロフィルa	吸光光度法(海洋観測指針)
・pH, COD, SS, D	環境庁告示による方法
・O <sub>2</sub> 全りん及び全窒素	
・りん酸態りん	モリブデン青吸光光度法(JISK01-02)
・アンモニア態窒素	インドフェノール法(海洋観測指針)

(注) りん酸態りん、アンモニア態窒素の定量には、GF/Cでろ過したものを用いた。

栄養塩類等9項目について分析した。

両調査の調査項目及び分析方法を表1に示す。

#### 3. 結果及び考察

##### 3.1 栄養塩類等調査結果

鹿野川湖測定点のクロロフィルa、全りん及び全窒素の経年変化を水深別に図2に示す。また、流入河川における全りんの経年変化を図3に示す。

図2より次のことが認められた。

①クロロフィルaは2.0未満～53.0  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、全りんは0.008～0.11  $\text{mg}/\text{l}$ 、全窒素は0.34～2.4  $\text{mg}/\text{l}$ の範囲にある。

②クロロフィルa、全りん及び全窒素はいずれも、過

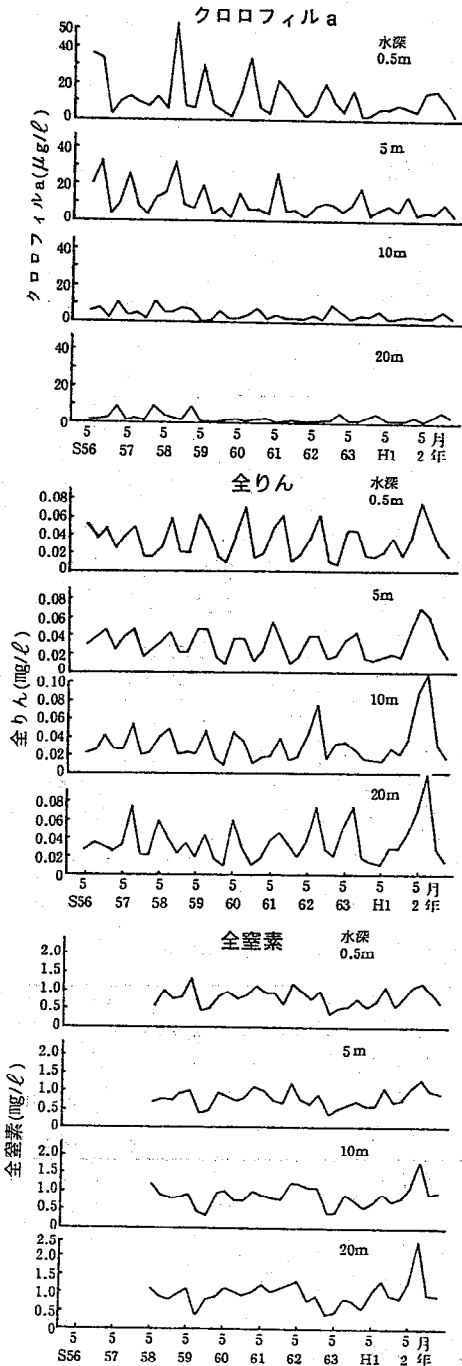


図2 クロロフィルa, 全りん及び全窒素の経年変化

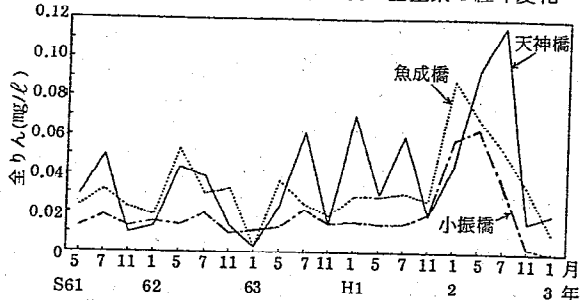


図3 流入河川における全りん濃度の経年変化

去10年間において、ほぼ横ばいで推移している。但し、平成2年7月は他年度と比較すると、10m, 20m層において全りん、全窒素が特に高濃度である。

③クロロフィルa及び全りんには、夏季に上昇し冬季に下降する周期性がある。

④4層間の濃度分布を比較すると、全りん、全窒素についてはほとんど同程度であるが、クロロフィルaについては生産層と考えられる5m以浅で高濃度を示している。なお、生産層を5mとしたのは、平成2年度の透明度の平均値が1.7mであったので、その3倍の水深を日補償深度<sup>6)</sup>とし、水面から日補償深度までを生産層とした。

また、図3によると、流入河川における全りん濃度は、平成2年1～7月に3河川いずれの測定点においても、以前と比べて上昇しており、鹿野川湖においても、図2のように、それに対応して同年5、7月に上昇している。

### 3.2 多層調査結果

平成2年度に実施したクロロフィルa、栄養塩類等9項目の多層調査結果を図4～図12に示す。

多層調査結果より次のことが認められた。

①クロロフィルaは0.6～29.5µg/Lの範囲にある(図4)。

クロロフィルaの鉛直分布から、植物プランクトンの増殖は、既に4月頃に始まっており、10月頃まで増殖を繰り返していることが推察される。この時期は、水温成層が形成されている時期である。増殖が盛んな層は、5m以浅の生産層であるが、生産層であってもクロロフィルa濃度は一様ではなく、9、10月には著しい偏りがある。

②pHは6.7～9.7の範囲にある(図5)。

植物プランクトンの増殖期に生産層において、9を超える高い値を示している。

③DO飽和度は7.3～181%の範囲にある(図6)。

植物プランクトンの増殖期に生産層において、DOは過飽和状態を示しており、これは光合成の結果と考えられる。また、この時期に下層においては、貧酸素状態を示しており、これは下層において植物プランクトンの死骸等の有機物が分解することにより、DOが消費されているものと考えられる。

④CODは1.1～4.2mg/Lの範囲にある(図7)。

植物プランクトンの増殖期に、CODは生産層の方が下層よりも高い値を示している。また、表2に示すように生産層において、CODとクロロフィルaの間に相関があるが、下層では認められない。このことから、生産層における高濃度のCODは、内部生産の結果と考えられる。

⑤アンモニア態窒素は0.004未満～0.849mg/Lの範囲に



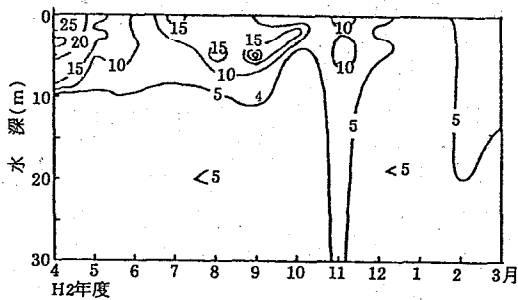


図4 クロロフィルa(µg/l)の鉛直分布

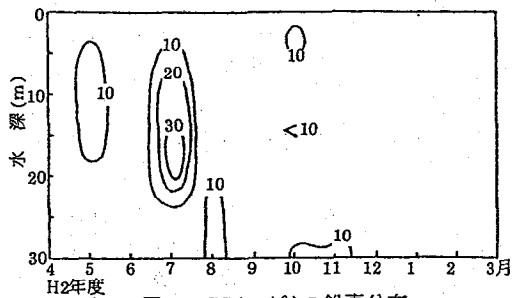


図9 SS(mg/l)の鉛直分布

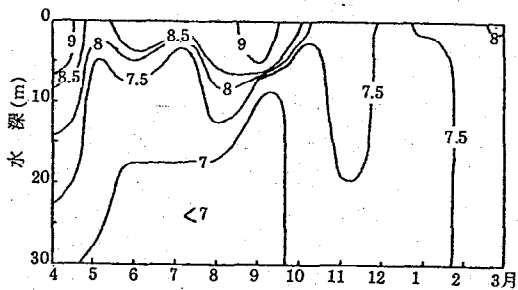


図5 pHの鉛直分布

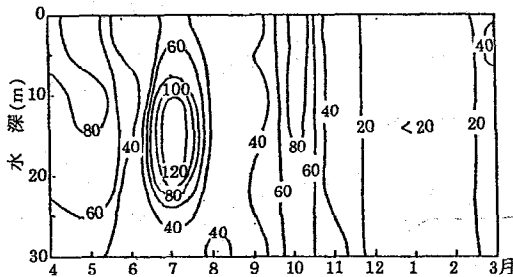


図10 全りん(µg/l)の鉛直分布

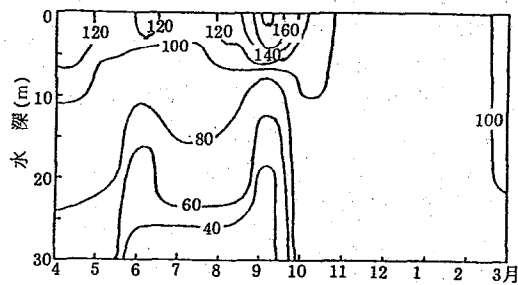


図6 DO飽和度(%)の鉛直分布

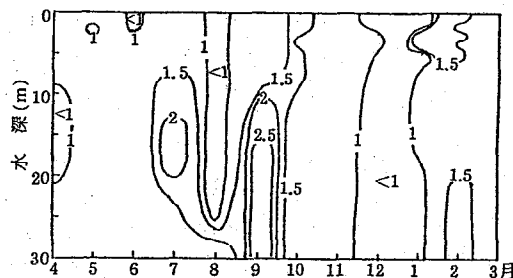


図11 全窒素(mg/l)の鉛直分布

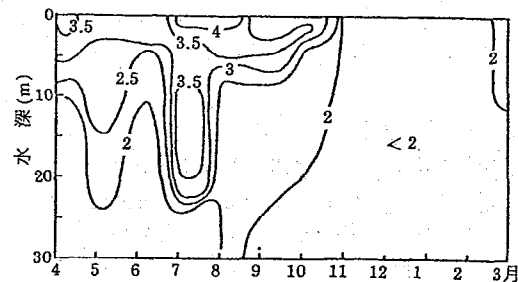


図7 COD(mg/l)の鉛直分布

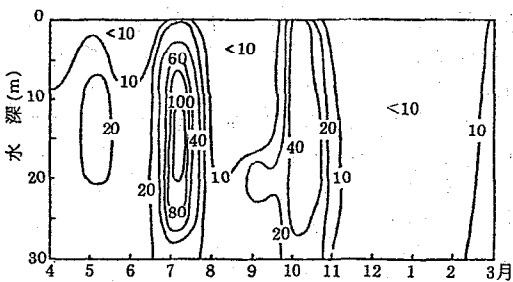


図12 りん酸態りん(µg/l)の鉛直分布

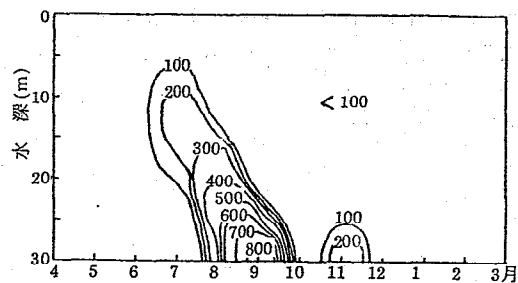


図8 アンモニア態窒素(µg/l)の鉛直分布

表2 クロロフィルaと各項目間の相関係数

水深 (m)	クロロフィルa		
	全りん	全窒素	COD
0.5	0.65 *	0.03	0.62 *
1	0.84 **	- 0.12	0.73 **
2	0.60 *	- 0.37	0.71 **
3	0.42	- 0.47	0.51
5	0.09	- 0.12	0.62 *
10	- 0.44	0.13	- 0.21
20	- 0.25	0.03	- 0.16
30	- 0.45	- 0.14	0.12

註 \* 5%の危険率で有意, \*\* 1%の危険率で有意  
30m層はn=9, その他の層はn=12

ある(図8)。

植物プランクトンの増殖期に、貧酸素状態を示す下層において、アンモニア態窒素が底泥から溶出し、図8に示すような濃度分布を示したものと考えられる。即ち、植物プランクトンの増殖は、間接的に窒素の形態にも影響を及ぼしていると考えられる。

⑥SSは2.3~30.6mg/l, 全りんは0.010~0.125mg/l, 全窒素は0.49~2.76mg/l, りん酸態りんは0.008未満~0.104mg/lの範囲にある(図9~図12)。

いずれの項目も、7月には10~20mの中層において高濃度を示している。また、全りんとクロロフィルaとの間には、0.5, 1, 2m層において相関があるが、全窒素とクロロフィルaとの間には、全層で相関が認められない(表2)。

### 3.3 富栄養化の現状

現在の鹿野川湖の富栄養化状況を判断するため、多層調査結果を用いて修正カルソン指標(TSI)値を求め、以前の結果と共に表3に示す。

平成2年度のTSI(クロロフィルa)=50.1, TSI(全りん)=59.6で、昭和56~58年度とほぼ同程度の値であり、TSI値による湖沼の分類<sup>7)</sup>によると、平成2年度も以前と同様に富栄養湖とみなすことができる。

なお、各年度のTSI値は、プランクトン活動がとろえる冬季(12月~2月)を除いた期間の、生産層において求めたTSI値の平均値とした。また、富栄養化状況を判断する際にTSI(透明度)を除いたのは、修正カルソン指標はクロロフィルaを基準とした指標であり、また一般に、同指標が適用可能な場合は各TSI値間に高い相関が認められるのに対し、平成2年度の鹿野川湖の場合、TSI(クロロフィルa)とTSI(透明度)の間に相関が認められなかったためである。これは、降雨等による無機性の濁りが透明度に影響し、藻類量とは関連の乏しいTSI値が得られたためと考えられる。一方、TSI(クロロフィル

a)とTSI(全りん)の間には相関がみとめられた( $r=0.596$ , 危険率1%)。

さらに、多層調査結果に基づいてクロロフィルaと全りん及び全窒素との関係について検討した結果、以下の点が認められた。

①クロロフィルaと全りんまたは全窒素との間の相関は、前述したように、全窒素については認められないが、全りんについては0.5, 1, 2m層において認められる。他方、図2で示すように、全りんの周期的変化は植物プランクトンが増殖している生産層だけでなく10m, 20m層も含めた全層に及んでいる。このことは、鹿野川湖の全りん濃度が高い時期に、生産層においてクロロフィルaが増加していると考えられ、従って、全りんはプランクトン増殖を促す要因と考えられる。

②植物プランクトンの増殖期間中(4月~10月)、上層におけるりん酸態りん濃度は、図12で示すように、中、下層に比べて低濃度である。これはりん酸態りんが植物プランクトンに取り込まれる結果、減少しているものと考えられる。

③植物プランクトンの増殖期間中、生産層における全りんと全窒素の重量比は全りん1に対し全窒素は12~46倍(平均21倍)の範囲にある。一般に、湖沼において植物プランクトンが正常に増殖するには、全りん1に対し全窒素は10~25倍の範囲にあるとされているので<sup>6)</sup>、鹿野川湖においては、植物プランクトンの増殖にとって、両者は適当な比率か、または全窒素がやや過剰であると考えられる。

以上のように、植物プランクトンの増殖と全りんまたはりん酸態りんとの間に、互いに関連があることから、全窒素よりもりんの方が制限的であると考えられる。

### 3.4 河川の影響

鹿野川湖に流入する河川の影響を検討した。

図3では、流入河川における全りん濃度は、平成2年に3河川いずれの測定点においても例年になく上昇しており、鹿野川湖においてもそれに対応して同年5月、7月に上昇していた。また、天神橋(肱川)または小振橋と鹿野川湖の全りん濃度との間には、それぞれ相関があった(天神橋: $r=0.649$ , 小振橋: $r=0.558$ , いずれも危険率1%)。さらに、平成2年度における河川の流量平均値は、天神橋が $6.8\text{ m}^3/\text{s}$ 、魚成橋が $3.5\text{ m}^3/\text{s}$ 、小振橋が $1.2\text{ m}^3/\text{s}$ であり、流量の点からは肱川が鹿野川湖の水質に及ぼす影響は大きい。

以上のことから、流入河川のうち肱川における全りん濃度の増減は、鹿野川湖の全りん濃度の変化に大きく反映されていると考えられる。また、鹿野川湖においては全窒素よりも全りんの方が植物プランクトンの

表3 鹿野川湖のTSI及びTSIによる湖沼の分類

		TSI (クロロフィルa)	TSI (透明度)	TSI (全りん)
昭和56年度平均値		49.8	57.7	57.5
昭和57年度平均値		49.3	57.8	54.0
昭和58年度平均値		52.6	58.9	54.3
平成2年度平均値		50.1	—	59.6
湖沼の分類	富栄養	42~52 以上	48~53 以上	49~52 以上
	貧栄養	32~46 以下	39~43 以下	40~45 以下
	中栄養	上記以外の範囲	上記以外の範囲	上記以外の範囲

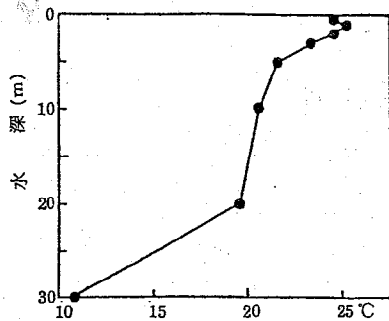


図 13 水温変化(平成2年7月)

増殖に制限的とみられるので、肱川の全りん濃度は、鹿野川湖の植物プランクトンの増殖にも影響を及ぼすものと考えられる。

さらに、鹿野川湖に流入する河川水が中層に滞留した例を平成2年7月のSS等の鉛直分布にみる事ができる。すなわち、6月から7月にかけて水位は24mから40mへと著しく高まっており、この間、多量の河川水が流入し、しかも中層(10m~20m層)に滞留していたとみられる。このことは、7月に20m以深の層で水温躍層が存在していたこと(図13)、10~20m層の水温と同月の河川の水温(18~21°C)がほぼ一致していたこと、またSSが中層で高濃度に分布し(図9)、しかも湖底から舞い上がった様子もみられなかったことから推察できる。なお、同月には全りん、全窒素及びりん酸態りんもSSと同様に分布していたことから(図10, 11, 12)、これらは河川水に由来したものと考えられ、このことは、河川から流入した栄養塩類が、鹿野川湖の中層に滞留していたことを示すものである。

#### 4. まとめ

鹿野川湖における富栄養化の現況及び河川の影響等について、昭和56~平成2年度の栄養塩類等調査結果と平成2年度に実施した多層調査結果に基づき検討した結果、次のことが認められた。

- (1)昭和56~平成2年度の10年間、鹿野川湖におけるクロロフィルa、全りん及び全窒素濃度は横ばいで推移している。
- (2)植物プランクトンの増殖期に、光合成等の内部生産が行われる結果、湖の上層においてpH、DO、CODが高値を示している。
- (3)修正カルソン指標を用いて富栄養化の程度を判断すると、10年前と同様、鹿野川湖は富栄養湖である。また、鹿野川湖では植物プランクトンが増殖する場合、依然、全窒素よりも全りんの方が制限的であると考えられる。
- (4)平成2年7月に、鹿野川湖の全りんと全窒素が例年になく高濃度を示している。流入河川と鹿野川湖の全りん、流量及び水温等について検討した結果、これらの高濃度の分布は、流入河川特に肱川の影響によるところが大きく、また、流入河川水は鹿野川湖の中層に滞留している。

#### —参考文献—

- 1) 浅野淑子他：愛媛県公害技術センター所報、第4号、11~14、1982。
- 2) 浅野淑子他：愛媛県公害技術センター所報、第5号、9~13、1983。
- 3) 中村洋祐他：愛媛県公害技術センター所報、第6号、12~18、1985。
- 4) 中村洋祐：愛媛県公害技術センター所報、第7号、20~24、1986。
- 5) 愛媛県：公共用水域水質調査結果、1981~1990。
- 6) (社)日本水質汚濁研究協会：湖沼環境調査指針、1982。
- 7) 環境庁：環境庁国立公害研究所研究報告第23号、13~31、1981。

## 活性炭を使用した有機塩素系物質による 地下水汚染のモニタリング方法

東予支所 池田 廣・越智久尚・余田幸作  
篠原広充・津野田隆敏

### 1. はじめに

近年、全国的に、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等有機塩素系物質による地下水汚染が問題化したことから、国においては、平成元年6月水質汚濁防止法の一部を改正し、都道府県に地下水質の監視を義務付けた。

このことから、愛媛県でも、平成元年度から「地下水質測定計画」を作成し、この計画に基づく調査を開始し、地下水質の現況把握に努めている。

しかし、その調査地点は、現在のところ主に家庭用井戸を利用しており、周辺背景を考慮した最適な場所に設定できないことが多い。このため、ボーリングにより最適な場所に調査地点を設定することが望まれるが、多大な経費を必要とすることから、多数実施することは困難である。

このような状況から、ボーリングを要さず、任意の地点で実施可能な方法として、地下水から、ガス化して地表に向かって拡散する土壌ガス中の有機塩素系物質を活性炭に吸着捕集し、質量分析計で分析するフィンガープリント法<sup>1)</sup>、ECD付ガスクロマトグラフ(以下ECDという。)で分析する方法<sup>2)</sup>、土壌ガスを直接検知管で測定する方法<sup>3)</sup>、土壌ガス中の成分をヘキサンに溶解後ECDで分析する方法<sup>4)</sup>等が報告されている。

今回筆者らは、簡便で低濃度まで分析可能な方法として、土壌ガス中の1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン(以下1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECEという。)の4物質を活性炭に吸着した後有機溶媒に抽出し、ECDで分析する方法を検討し、多少の知見を得たので結果を報告する。

### 2. 試薬及びECD条件

#### 2.1 試薬

アセトン、ヘキサン、メタノール：残留農薬試験用

和光純薬工業(株)製

標準溶液：1,1,1-TCE(99%)、CTC(99%)  
TRCE(98%)、TECE(99%)、ジエ  
ルサイエンス(株)製

各標準溶液を、残留農薬試験用メタノールで  
希釈して使用した。

活性炭：特級(顆粒状)、和光純薬(株)製

アセトン・ヘキサン(1:1)2回、アセト  
ン、ヘキサン洗浄水の順に超音波洗浄を行った後  
ルツボに入れ、バーナーで加熱して水分を除い  
た後使用した。

#### 2.2 ECD条件

カラム：20%シリコンDC-200、クロモソルブW  
(AW-DMCS)、3mガラスカラム

カラム温度：90℃

キャリアーガス：窒素、60ml/分

注入口温度：200℃

検出器温度：230℃

### 3. 実験方法

1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECE(以下4物質という。)が活性炭に吸着し、また、吸着した活性炭から4物質を有機溶媒に抽出してECDで分析することが可能か実験を行った。

なお、実験に使用した標準溶液は、濃度調整を容易にするため、4物質を混合したメタノール溶液とし、濃度は、それぞれのECDに対する感度及び実験温度でメタノールが凝縮しない添加量(15 $\mu$ l)を超えないことを考慮して調整した。

#### 3.1 活性炭への吸着時間の検討

温度による吸着平衡到達時間の変化を把握するため、10、20、30℃で、次の実験を行った。

添加した標準溶液は、1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECEそれぞれ、1 $\ell$ 中20、5、100、40 $\mu$ gの混合溶液である。

- (1) 容量 70 ml のバイアル瓶に、20 ~ 107.2 mg の活性炭を封入する。
- (2) 混合標準液 10  $\mu$ l をマイクロシリンジで添加し、直ちにドライヤーで加熱して気化させる。
- (3) 恒温水槽中にバイアル瓶を入れ、時間経過に伴って空気層 100  $\mu$ l をシリンジで ECD に注入して分析する。

### 3.2 活性炭からの抽出方法の検討

活性炭に吸着した 4 物質を抽出する有機溶媒として、メタノール、アセトン、ヘキサン、アセトン・ヘキサン (1:1) を対象に検討した。

なお、活性炭からの抽出時は、抽出をより完全にするため超音波処理を行った。

#### 3.2.1 最終溶媒の検討

今回使用した ECD のカラム条件では、メタノール、アセトンは、テーリングして 1,1,1-TCE, CTC の分析を妨害するため、最終溶媒は、テーリングしないヘキサンにする必要がある。その方法として、両溶媒に水を加えた後、4 物質をヘキサンで抽出する方法を次のとおり実験した。

添加した標準液は、1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECE それぞれ、1 l 中 20, 4, 100, 40 mg の混合液である。

- (1) 30 ml の共栓付試験管に、メタノール、アセトンをそれぞれ 3 ml 分取する。
- (2) 混合標準溶液の、1, 5  $\mu$ l をそれぞれ添加する。
- (3) 溶媒の 2 倍量の水 (6 ml) を加える。
- (4) ヘキサン 5 ml を加え、5 分間振とうする。
- (5) 5 分間静置後ヘキサン層を ECD で分析する。

#### 3.2.2 活性炭からの抽出溶媒の検討

活性炭から最も効果的に抽出できる有機溶媒を選択するため、先述の 4 種類の溶媒を対象として次の実験を行った。抽出対象は、約 50 mg の活性炭に、1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECE それぞれ 100, 25, 515, 215 ng を吸着させたものである。

なお、最終溶媒は、テーリングの問題から、ヘキサンにした。

- (1) 10 ml の共栓付試験管に活性炭を入れ、溶媒 2 ml を加えて 10 分間超音波処理を行う。
- (2) 溶媒層を別の 20 ml 共栓付試験管に取り、溶媒の 2 倍量の水を加えた後適量のヘキサンを加えて振とうする。
- (3) 静置してヘキサンを分離し、ヘキサン層を ECD で分析する。
- (4) 活性炭からの抽出操作を以後 2 回行い、各回毎に抽出率を算出する。

### 3.3 吸着等温式の検討

吸着等温式の作成が可能か検討するため、10, 20, 30  $^{\circ}$ C で次の実験を行った。使用した活性炭は、11.6 ~ 36.2 mg の範囲で、10, 20  $^{\circ}$ C の時は 4 段階、30  $^{\circ}$ C の時は 3 段階で変化させた。

添加した標準溶液は、1,1,1-TCE, CTC, TRCE, TECE それぞれ、1 l 中 20, 5, 103, 43 mg の混合溶液である。

- (1) 容量 70 ml のバイアル瓶に、11.6 ~ 36.2 mg の活性炭を封入する。
- (2) 混合標準溶液 15  $\mu$ l をマイクロシリンジで添加し、直ちにドライヤーで加熱して気化させる。
- (3) 恒温水槽中にバイアル瓶を入れ、2 時間放置する。
- (4) 容気層をシリンジで ECD に注入して分析し、空気層中の濃度を求めるとともに、添加標準物質から空気層中の量を差し引いて、活性炭吸着量を算出する。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 活性炭への吸着

各設定温度で 4 物質を吸着させた時の空気層中の濃度変化を、実験開始時のピーク高に対する相対%で表示したものを表 1 に示す。

表 1 空気層中濃度の経時変化 (温度別)

温度 ( $^{\circ}$ C)	活性炭量 (mg)	物質名	吸着時間 (分)					
			10	20	30	60	90	120
10	23.8	1,1,1-TCE	19.5%	6.9%	3.6%	2.5%	2.6%	EQ
		CTC	22.8	7.9	4.0	2.6	2.7	EQ
		TRCE	22.3	6.0	2.1	0.7	0.6	EQ
		TECE	24.3	6.7	2.4	0.4	0.2	ND
	48.4	1,1,1-TCE	12.2	2.9	1.2	ND	-	-
		CTC	13.4	3.1	1.1	ND	-	-
		TRCE	13.6	2.5	0.7	ND	-	-
		TECE	15.6	3.4	1.0	ND	-	-
	97.3	1,1,1-TCE	2.9	ND	-	-	-	-
		CTC	3.3	ND	-	-	-	-
		TRCE	4.1	ND	-	-	-	-
		TECE	7.0	0.8	0.3	ND	-	-
20	20.0	1,1,1-TCE	25.7	12.4	8.0	6.0	6.2	EQ
		CTC	29.2	13.0	8.0	5.6	5.6	EQ
		TRCE	21.7	8.5	3.7	1.3	1.3	EQ
		TECE	24.5	10.3	4.2	0.7	0.3	ND
	52.7	1,1,1-TCE	10.8	2.9	1.1	ND	-	-
		CTC	9.7	2.5	0.8	ND	-	-
		TRCE	9.0	2.2	0.7	ND	-	-
		TECE	6.6	1.1	1.3	0.5	ND	-
	101.4	1,1,1-TCE	3.4	0.3	ND	-	-	-
		CTC	2.9	ND	-	-	-	-
		TRCE	2.8	0.3	ND	-	-	-
		TECE	1.2	1.2	0.9	ND	-	-
30	25.9	1,1,1-TCE	23.6	9.6	5.8	3.2	3.1	EQ
		CTC	24.4	8.8	5.1	2.7	2.5	EQ
		TRCE	20.5	6.6	3.0	0.7	0.6	EQ
		TECE	22.5	7.4	3.5	0.4	ND	-
	55.6	1,1,1-TCE	10.7	2.7	0.9	ND	-	-
		CTC	10.2	2.4	0.8	ND	-	-
		TRCE	10.0	2.2	0.6	ND	-	-
		TECE	8.8	3.4	1.1	ND	-	-
	107.2	1,1,1-TCE	3.4	0.5	ND	-	-	-
		CTC	2.7	0.7	ND	-	-	-
		TRCE	2.4	ND	-	-	-	-
		TECE	0.8	1.3	0.6	ND	-	-

注 1) ND は定量限界値未満になったもの。  
2) EQ は吸着平衡に達したものの。

4物質の吸着速度は、温度によって大差はみられず、また、各温度とも90分ではほぼ平衡又は定量限界値未満に達し、120分で吸着が完了している。

このことから、4物質の濃度及び活性炭量が、この実験の範囲内であれば、吸着に必要な時間は2時間と考えられ、以後の吸着は、2時間行うことに決定した。

#### 4.2 活性炭からの抽出方法

##### 4.2.1 最終溶媒

メタノール、アセトンに2倍量の水を加えた後、ヘキサンで4物質を抽出した結果を表2に示す。

4物質は、アセトンよりメタノールからの方が抽出されやすいことを示しているが、アセトンの場合でも最も抽出されにくいTRCEで94.6%を示しており、両溶媒からは、4物質をヘキサンで効率よく抽出できるといえる。

##### 4.2.2 活性炭からの抽出溶媒

活性炭から4物質を4種類の溶媒で抽出した結果を表3に示す。なお、最終溶媒はヘキサンである。

抽出溶媒が、メタノール、アセトン、ヘキサンの場合最終抽出率は、TREC、TECEに比較して、1,1,1-TCE、CTCの方が大きく、特にヘキサンでは、ほぼ完全に抽出されている。また、アセトンは、ヘキサンよりTRCEの抽出率が大きい。

これらのことから、抽出溶媒は、混合が可能なアセ

トン、ヘキサンの混合溶媒が有利と考えられたため、アセトン・ヘキサン(1:1)を使用した結果、最低抽出率のTECEで94%を示した。

また、超音波処理による抽出は、各溶媒とも3回ではほぼ完了しているが、特にアセトン・ヘキサン(1:1)では2回で完了した。

以上の結果から、抽出溶媒は、アセトン・ヘキサン(1:1)とし、抽出は、安全を見込み3回行うことに決定した。

#### 4.3 吸着等温式

一般に、活性炭による吸着はFreundlichの吸着等温式に従うことが予想されるため、吸着等温式の作成を試みた。なお、式の作成に当たっては、空気層中の濃度変化は、活性炭への吸着によるものとみなし、また、TECEについては、空気層から検出できない場合があったため、検出した時のみ式の作成に使用した。

Freundlichの吸着等温式

$$\frac{X}{M} = KC^n$$

X: 吸着量(ng) C: 空気層濃度(ng/70ml)  
M: 吸着剤重量(ng) K, n: 定数

結果を図1に示す。

各設定温度とも、活性炭中及び空気層中の濃度の対数を取れば、4物質ともほぼ直線になることから、Freundlich型の吸着等温式に従っており、更に、定数項1/nも0.5以下であることから、容易に活性炭に

表2 アセトン、メタノールからヘキサンの抽出率

溶媒	量(ml)	添加水量(ml)	ヘキサン量(ml)	1,1,1-TCE		CTC		TRCE		TECE	
				添加量(ng)	抽出率(%)	添加量(ng)	抽出率(%)	添加量(ng)	抽出率(%)	添加量(ng)	抽出率(%)
アセトン	3	6	5	100	97.4	20	96.4	500	94.6	200	96.9
	3	6	5	20	101	4	100.3	100	96.3	40	94.7
メタノール	3	6	5	100	99.7	20	97.3	500	97.9	200	99.0
	3	6	5	20	101	4	101	100	99.2	40	99.1

表3 活性炭からの抽出率の変動

溶媒	活性炭量(ng)	物質名	添加量(ng)	抽出回数			合計	
				1回目抽出量(ng)	2回目抽出量(ng)	3回目抽出量(ng)	抽出量(ng)	抽出率(%)
メタノール	50.2	1,1,1-TCE	100	62.1	25.2	7.3	94.6	94.6
		CTC	25	15.7	6.4	2.7	24.8	99.2
		TRCE	515	187	148	81	416	80.8
		TECE	215	57.6	49.4	34.0	141	65.6
アセトン	48.3	1,1,1-TCE	100	84.2	11.8	2.2	98.2	98.2
		CTC	25	19.6	2.9	0.9	23.4	93.6
		TRCE	515	368	68	14	450	87.4
		TECE	215	140	29	9	178	82.8
ヘキサン	51.2	1,1,1-TCE	100	94	16	0	110	110
		CTC	25	23.7	2.5	0	26.2	105
		TRCE	515	308	114	15	437	84.9
		TECE	215	138	41	2	181	84.2
アセトン ヘキサン (1:1)	51.8	1,1,1-TCE	100	100	6	0	106	106
		CTC	25	23.2	1.8	0	25	100
		TRCE	515	452	38	0	490	95.1
		TECE	215	179	23	0	202	94.0

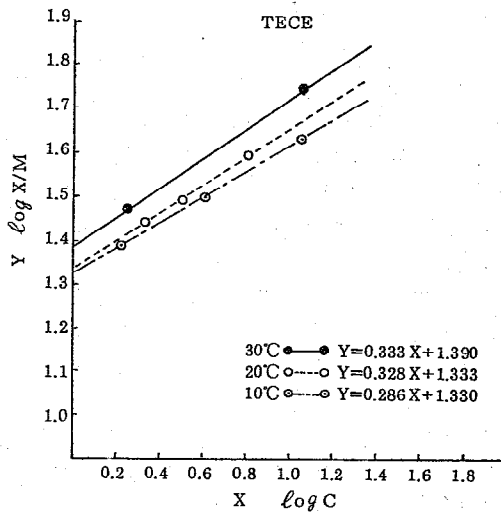
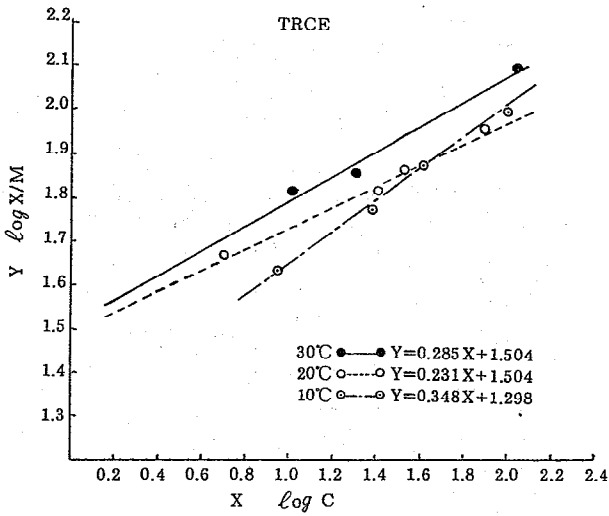
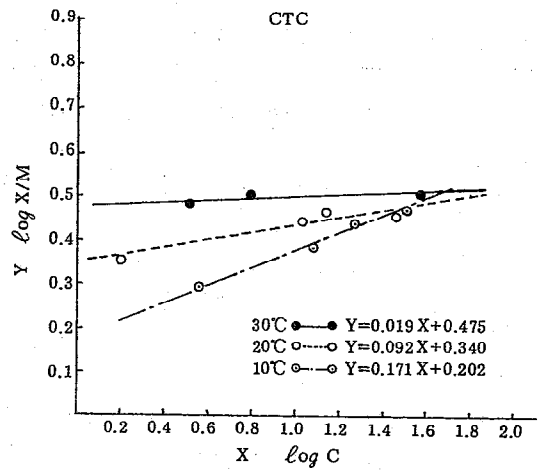
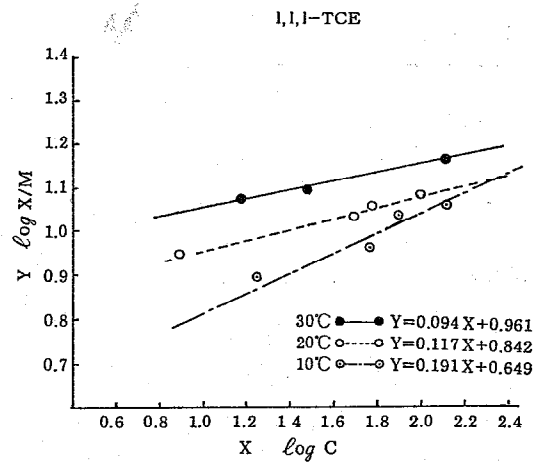


図1 吸着等温式

吸着されると考えられる。<sup>5)</sup>

また、式の作成に使用した活性炭中の吸着量を、4.2.2の方法に従って定量した結果及びその時の空気層中の定量結果を表4に示す。両者を合わせると、4物質とも88%以上が回収されており、空気層中の濃度変化は、ほぼ活性炭への吸着によるものと考えられることができる。

これまでに求めた式のうち、20°Cの式を用いて、空気層中の吸着可能な最小濃度を試算した結果を表5に示す。なお、活性炭量は50mg、最終ヘキサン量は5ml、ECD注入量は10 $\mu$ l、ECDの最小検出量は1,1-1-TCE 10pg, CTC 2.5pg, TRCE 40pg, TECE 10pgとした。

4物質とも極低濃度まで吸着する可能性を示しており、土壌ガス中の微量な4物質を効果的に吸着できるものと考えられる。

## 5. 分析方法の決定

これまでの実験結果から、活性炭に吸着した4物質の分析方法を次のとおり決定した。

- (1) 吸着の終わった活性炭を10mlの共栓付試験管に入れ、アセトン・ヘキサン(1:1)2mlを加えて10分間超音波処理を行う。
- (2) 溶媒層を別の30mlの共栓付試験管に移した後、再度アセトン・ヘキサン(1:1)2mlを加え、10分間超音波処理を行う。
- (3) 再度同操作を行う。
- (4) 溶媒層を移した30ml試験管に、ヘキサン2ml、ヘキサン洗浄水6mlを加え振とうする。
- (5) 静置後水層を除き、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ヘキサンで定容にする。
- (6) ヘキサン層をECDで分析する。

表4 平衡状態における空気層中及び活性炭中の量

温度 (°C)	活性炭量 (mg)	空気層				活性炭				合計							
		1,1,1-TCE	CTC	TRCE	TECE	1,1,1-TCE	CTC	TRCE	TECE	1,1,1-TCE		CTC		TRCE		TECE	
		(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	(ng)	回収率	(ng)	回収率	(ng)	回収率	(ng)	回収率
10	26.1	59	12.1	24	2	225	56.4	1,360	610	284	94.7%	68.5	91.3%	1,384	89.6%	612	94.9%
	36.2	18	3.6	9	ND	275	71.6	1,432	649	293	97.7	75.2	100.3	1,441	93.3	649	100.6
20	23.3	50	10.7	26	2	244	63.6	1,382	605	294	98.0	73.6	98.1	1,408	91.1	607	94.1
	32.8	8	1.6	5	ND	277	71.7	1,398	600	285	95.0	73.3	97.7	1,403	90.8	600	93.0
30	21.7	30	6.2	20	2	237	60.3	1,347	591	267	89.0	66.5	88.7	1,367	88.5	593	91.9
	24.0	15	3.2	10	ND	275	70.5	1,376	603	290	96.7	73.7	98.3	1,386	89.7	603	93.5
添加量										300		75		1,545		645	

表5 活性炭の吸着可能最小濃度

物質名	吸着温度 (°C)	活性炭量 (mg)	空気層中濃度 (ng/L)
1,1,1-TCE	20	50	$2.58 \times 10^{-15}$
CTC	20	50	$1.11 \times 10^{-20}$
TRCE	20	50	$8.30 \times 10^{-8}$
TECE	20	50	$1.10 \times 10^{-6}$

6. フィールド実験

フィールドへの応用を検討するため適当な地点を選び、3箇所土壤ガス捕集用活性炭を設置した。設置方法は、先ず、深さ約45cmの穴を掘り、活性炭50mg程度を入れたガラス容器を支持台に乗せた後、空缶(径10cm, 高さ15cm)を逆にして伏せ、活性炭を空間に保持して土で埋めもどした。

概要を図2に示す。

5日放置した後活性炭を回収し分析した。その結果、3箇所ともTECEのみが検出された。このことは、他の3物質についても、存在すれば同様に捕集が可能であることを示しており、土質、地層にもよるが、この方法は、浅層での地下水汚染のモニタリング方法として応用できると考えられる。

7. おわりに

今回の実験から、ガス化した4物質は、活性炭に吸着捕集した後有機溶媒に抽出しECDで分析でき、また、フィールドの土壤ガスへも応用可能なことがわかった。

今後は、この方法により広範囲で地下水汚染の現況調査を行いたい。また、地下水中の濃度と活性炭の吸着量は、一定の相関関係が考えられることから、定量性についても検討していきたい。

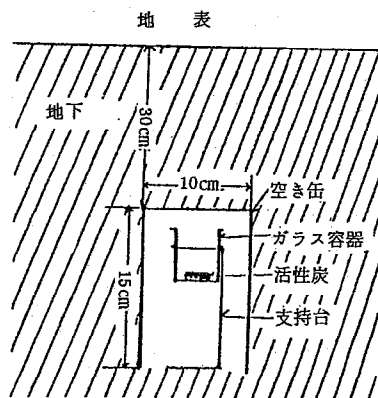


図2 活性炭の設置方法

—参考文献—

- 1) 坂井 茂: 公害と対策, Vol. 25, No. 8, 827~830, 1989.
- 2) 川内ツルキ, 藤田淳二, 三笠洋明他: 四国公衛誌, Vol. 36, No. 1, 139~142, 1991.
- 3) 平成元年度環境庁委託業務報告書: 地下水質保全対策調査, 45~46, 1990.
- 4) 国立環境研究所特別研究報告: 土壤及び地下水圏における有害化学物質の挙動に関する研究, No. 6, 3~38, 1991.
- 5) 井出哲夫: 水処理工学—理論と応用—, 397, 1978.  
藤川 勇: 香川県公害研究センター所報, No. 14, 77~82, 1989.  
鈴木喜計, 磯部光一, 渡辺達男他: 公害と対策, Vol. 25, No. 15, 1505~1512, 1989.  
浦野紘平: 公害と対策, Vol. 26, No. 12, 1155~1168, 1990.  
野々口稔, 福田宗弘, 若田昌二: 公害と対策, Vol. 27, No. 12, 1212~1214, 1991.



# アルカリビーズ法による大気中低級脂肪酸 測定法に関する検討

室岡 学・尾澤 博・松原 洋

## 1. はじめに

昭和 46 年に制定された悪臭防止法<sup>1)</sup>では、不快な臭いの原因となり、生活環境を損なう恐れのある物質を悪臭物質として政令で指定し、当初、昭和 47 年にアンモニア等 5 物質、さらに昭和 51 年には二硫化メチル等 3 物質が追加規制されてきた。

しかし、その後既指定物質以外に起因する悪臭苦情が相当数あることが指摘され、環境庁は平成 2 年 4 月に、畜産事業場、化製場等から主に発生すると考えられるプロピオン酸等低級脂肪酸 4 物質を追加指定<sup>2,3)</sup>し、規制を強化するとともに、それらの測定方法を告示<sup>4)</sup>した。

本県では、昭和 56 年度にアルカリビーズ法によるプロピオン酸等新規指定 4 物質を含む低級脂肪酸 8 物質の発生源実態調査を行った<sup>5)</sup>が、悪臭防止法に基づき、県公害防止条例での規制基準を定めるため、改めて平成 3 年度から告示に定める測定方法(以下「告示法」という。)により実態調査を実施してきた。

筆者らは、実態調査を実施するにあたり、告示法に示された操作等について、若干の検討を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 装置

#### [機種]

ガスクロマトグラフ(GC)：島津 GC-7A

検出器：FID

データ処理装置：島津 C-R2AX

加熱導入装置：島津 FLS-3

#### [カラム]

内径×長さ：3 mm $\phi$ ×1.6 m (ガラス製)

FFAP+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(0.3+0.3%) on

Unicarbon B 60 / 80 mesh

(ジーエルサイエンス製)

#### [分析条件]

カラム温度：80～200℃(昇温速度 12℃/分)

注入口温度：230℃

キャリアーガス：窒素 50 ml/分

#### [試料捕集管]

脂肪酸用(島津製作所製)

#### [試料捕集管充填剤]

1 wt% 水酸化ストロチウム被覆ガラスビーズ

15 / 30 mesh (ジーエルサイエンス製)

## 2.2 試薬

#### [低級脂肪酸標準品]

プロピオン酸	} 低級脂肪酸キット 各 99% (ジーエルサイエンス製)
n-酪酸	
n-吉草酸	
i-吉草酸	
酢酸	特級, 99.5% (和光純薬工業製)
i-酪酸	特級, 98% (和光純薬工業製)
n-カプロン酸	特級, 99% (半井化学薬品製)
i-カプロン酸	特級, 99% (半井化学薬品製)

#### [ギ酸]

①悪臭物質試験用, 約 99% (和光純薬工業製)

②特級, 98-100% (メルク製)

#### [低級脂肪酸標準液]

低級脂肪酸標準品を純水で適宜希釈して表 1 に示す標準液を調製した。

表 1 低級脂肪酸標準液の濃度

種類	濃度	
	S 1	S 2
プロピオン酸	150	5880
n-酪酸	7.12	352
n-吉草酸	10.8	163
i-吉草酸	8.30	608

単位: ng/ $\mu$ l

なお、標準液 S 1 及び S 2 を  $5\mu\text{l}$  分取した場合、大気試料  $25\text{l}$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ) 中で臭気強度 2 及び 4 に相当する。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ぎ酸中のブランクについて

告示法による測定方法を図 1 に示す。

告示法では、空試験時には 5% ぎ酸、ガスクロマトグラフ分析時には 100% ぎ酸 (以下「ぎ酸」という。) を使用することとなっているが、ぎ酸中に含まれる不純物 (低級脂肪酸を含む) は測定結果に影響を与えることから、前述の 2 種類のぎ酸について、GC へ直接注入し、ブランクの比較検討を行った。

メルク製特級ぎ酸のガスクロマトグラムを図 2 に示す。

高原ら<sup>6)</sup>は、和光純薬工業製 (以下「和光製」という。) の特級ぎ酸中に、早川ら<sup>7)</sup>は、メルク製ぎ酸中に n-酪酸定量に妨害を与えるピークがあることを報告しているが、今回用いた和光製及びメルク製のぎ酸においても、保持時間 7 分及び 13 分付近に不純物のピークが見られ、後者は n-酪酸のピークと重なって、定量化上妨害になると思われた。

不純物を n-酪酸換算した場合、和光製で  $20\text{ng}$ 、メルク製で  $700\text{ng}$  程度に相当しており、和光製のぎ酸については、この程度では定量化上問題なかったが、メルク製のぎ酸についてはこのままでは定量化上支障があるため、常法に従って蒸留を行った。

メルク製のぎ酸を蒸留した場合の主成分 ( $100\sim 101^\circ\text{C}$ ) のガスクロマトグラムを図 3 に示す。

保持時間 13 分付近の不純物は、そのほとんどが初留分 ( $98\sim 100^\circ\text{C}$ ) に含まれ、主留分中の不純物量は n-酪酸換算で約  $35\text{ng}$  にまで低減されて、定量化上支障がなくなった。

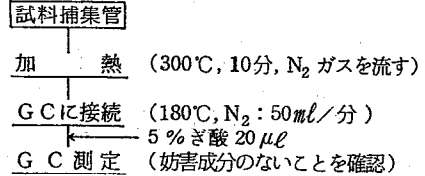
悪臭物質試験用のぎ酸はそのままの使用が可能であるが、特級ぎ酸を使用する場合は、蒸留することにより使用が可能となることがわかった。ただし、ロット間の差等の問題もあるので、いずれの場合も、使用前のブランクの確認が必要である。

#### 3.2 捕集管充填剤のブランクについて

告示法では、捕集管の空試験を実施して妨害成分のないことを確認することとなっているが、高原ら<sup>6,8)</sup>早川ら<sup>7)</sup>中尾ら<sup>9)</sup>及び佐藤ら<sup>10)</sup>は、捕集管充填剤である水酸化ストロンチウムには低級脂肪酸のブランクが存在し、告示法にある 5% ぎ酸注入では除去できず、ぎ酸  $20\mu\text{l}$  を用いる必要があることを報告している。

また、細野<sup>11)</sup>は水酸化ストロンチウムの充填量を減らし、捕集管の前処理として、 $280^\circ\text{C}$  で 2 時間の加熱と

(空試験)



(ガスクロマト分析)

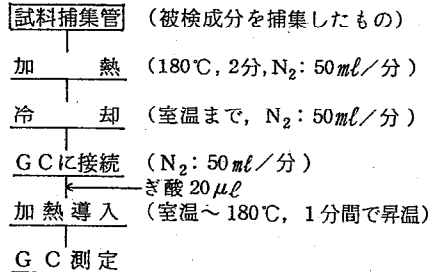


図 1 告示法による測定方法

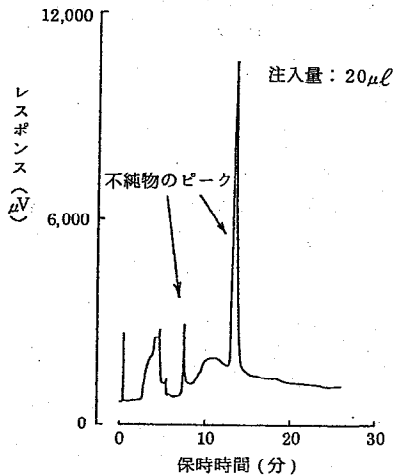


図 2 メルク製ぎ酸 (未蒸留) のクロマトグラム

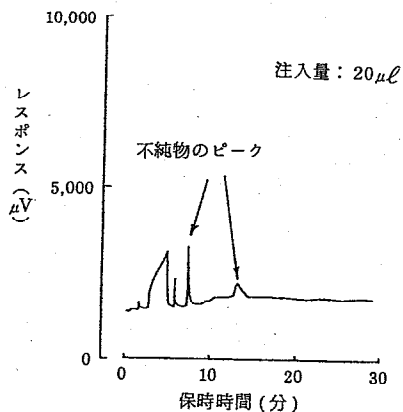


図 3 メルク製ぎ酸 (蒸留後) のクロマトグラム

ぎ酸 2  $\mu\text{l}$  の繰り返し注入を行い、ブランクの低減化を図っている。

筆者らは、捕集管充填剤である水酸化ストロンチウムに存在する低級脂肪酸のブランクを低減するために、空試験における 300°C での加熱(以下「空焼き」という)時間の違いによるブランクの変化及びぎ酸 20  $\mu\text{l}$  注入の繰り返しによるブランクの変化について検討を行った。

告示法のとおり空焼き時間を 10 分とし、ぎ酸 20  $\mu\text{l}$  注入を 1 回行った時のガスクロマトグラムを見ると、水酸化ストロンチウム中の低級脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸、*n*-カブロン酸のピークが大きく、特に酢酸は GC への許容入力範囲を越える程の量であった。

そこで、空焼き時間を 120 分まで段階的に変化させて各低級脂肪酸のピーク面積を比較したが、いずれの低級脂肪酸においても、時間の増加とともに減少傾向が見られるものの、顕著なブランク低減には至らなかったため、引き続きぎ酸の注入を繰り返して、残存する低級脂肪酸量の変化を測定した。

空焼きなし、ぎ酸注入 1 回時の各低級脂肪酸(酢酸を除く)のピーク面積に対する繰り返し注入時のピーク面積の割合を図 4 に示す。

ぎ酸注入回数: □1回 ▨2回 ▩3回 ◻4回 ◼5回 ◽6回 ◾7回

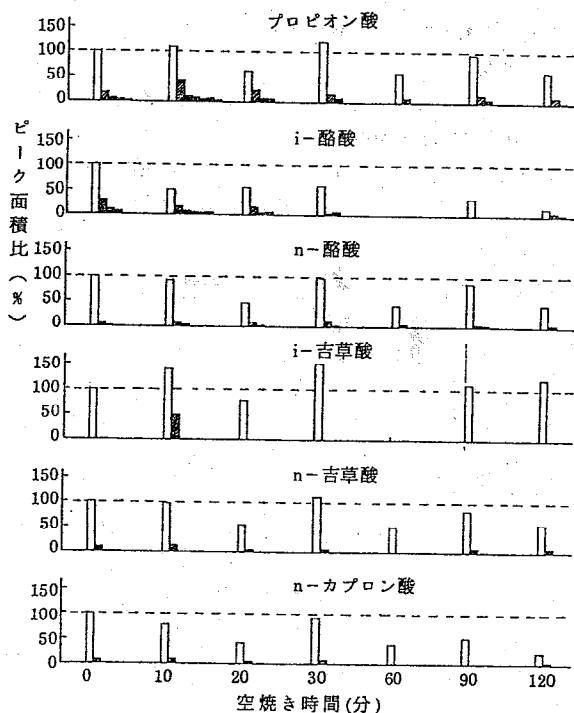


図 4 ぎ酸の繰り返し注入によるブランクの変化

ぎ酸の注入はプロピオン酸のピークが検出されなくなったところで中止した。

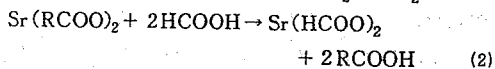
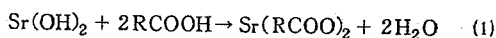
3 回目のぎ酸注入時に測定された低級脂肪酸量及び残存率(3 回目の測定時のピーク面積 / 3 回目までの測定時のピーク面積の総和)を見ると、最大で酢酸  $2.7 \times 10^4$  ng, プロピオン酸 88 ng (9.3%), *i*-酪酸 31 ng (18.6%), *n*-酪酸 34 ng (4.5%) で、*i*-吉草酸、*n*-吉草酸及び *n*-カブロン酸は残存が認められなかった。

このことから、2 回のぎ酸注入により、捕集管中の酢酸を除く低級脂肪酸はかなり除去され、安全を見ても 3 回の注入で臭気強度 2 相当濃度假度の実試料測定への影響はなくなることがわかった。

しかし、酢酸については、ブランクの量が格段に多いうに、ぎ酸注入による除去効率も悪く、3 回程度のぎ酸注入では ppb 濃度の実試料測定は困難と考えられる。

空焼き 10 分の場合のぎ酸注入繰り返しから充填剤 3 g 中の各低級脂肪酸量を算出すると、酢酸  $2.5 \times 10^5$  ng ( $4.2 \times 10^{-6}$  mol), *n*-カブロン酸 3100 ng ( $2.7 \times 10^{-8}$  mol), プロピオン酸 1500 ng ( $2.0 \times 10^{-8}$  mol) の順に多く、総量では  $4.26 \times 10^{-6}$  mol であった。ただし、酢酸については 1 回目のぎ酸注入によるブランク残存率を 30% と仮定して概算した。

水酸化ストロンチウムは次の(1)式により低級脂肪酸と反応し、ぎ酸注入によって低級脂肪酸が脱離する(2)式)ことを考えると、今回使用した充填剤 3 g 中の水酸化ストロンチウム  $2.46 \times 10^{-4}$  mol と反応可能な低級脂肪酸全量  $4.92 \times 10^{-4}$  mol の約 0.9% が既にブランクとして存在していたことがわかる。



ただし、 $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

星加<sup>12)</sup>は、充填剤 500 mg 使用時のブランク低減法として 5% ぎ酸 1  $\mu\text{l}$  の 3 回注入で十分であることを報告しているが、充填剤 3 g を用いた場合、ぎ酸 20  $\mu\text{l}$  2 ~ 3 回の注入を行い、ブランクを確認する必要があることがわかった。

### 3.3 捕集管における捕集効率について

標準液を捕集管に注入し、加熱捕集させた後 GC へ導入した場合の各低級脂肪酸のピーク面積の割合(標準液を GC へ直接注入した場合を 100 とする。以下「捕集効率」という。)について、検討を行った。検討にあたり、カラムへの吸着等による残存を見るため、標準液直接注入後ぎ酸 20  $\mu\text{l}$  を GC へ注入したところ、以後ぎ酸注入 2 回までピークが見られるものがあった。

標準液 S 1 及び S 2 各 5  $\mu$ l を GC に直接注入した時の測定値合計に対する各低級脂肪酸の注入ごとのピーク面積の割合を表 2 に示す。

標準液の GC 直接注入では、ぎ酸注入 1 回目の残存率が高く、特に低濃度試料 (S 1) の場合のプロピオン酸、n-酪酸が多く残存していた。

また、各標準液を 5  $\mu$ l ずつ捕集させた捕集管についても、測定後引き続きぎ酸 20  $\mu$ l による空試験を 2 回行ったところ、高濃度試料 (S 2) ではぎ酸注入 1 回目に残存 (0~3.2%) が認められ、引き続き低濃度試料の測定を行う場合等には無視できないブランクとして影響を及ぼすことがわかった。

これらのことから、今回用いたカラムでは物理吸着と化学吸着の両方を利用しており、<sup>10)</sup> 多量の溶媒 (水) の存在や今回使用した担体保護用プレカラム充填剤 (成分不明) が吸着に影響している<sup>10)</sup> こと等が考えられたが、ぎ酸注入を含めた測定値を合計し、捕集管の捕集効率を算出したところ、S 1 で 103~120%、S 2 で 94.2~98.9% と良好であった。

細野<sup>11)</sup> は、捕集効率に及ぼすぎ酸注入量の影響について、低級脂肪酸各 200 ng について、2  $\mu$ l の注入で良好な回収ができたと報告している。また、星加ら<sup>12)</sup> は低級脂肪酸 60~102 ng について、5% ぎ酸 1  $\mu$ l で定量的に回収でき、ぎ酸濃度についても 5% が最適であったと報告している。

筆者らも、測定時に注入するぎ酸量を減じたときの影響について、標準液 S 1 及び S 2 を 5  $\mu$ l 捕集させた捕集管について、ぎ酸注入量を 2, 5, 10  $\mu$ l とし、20  $\mu$ l 注入時の各低級脂肪酸のピーク面積に対する割合を比較した結果、ぎ酸注入量を 2  $\mu$ l まで減じて、各低級脂肪酸は共にほぼ良好な回収率 (S 1: 75.9~109%, S 2: 85.6~99.7%) を示し、安全を見ても、5  $\mu$ l 程度の注入で十分であることがわかった。

表 2 GC 直接注入時の注入ごとのピーク面積比

区 分 種 類		標準液注入	ぎ 酸 注 入	
			1 回 目	2 回 目
プロピオン酸	S 1	71.9~82.5	17.5~26.1	0~3.3
	S 2	90.1~96.5	3.4~9.2	0.1~1.0
n-酪酸	S 1	79.1~82.2	17.8~19.9	0~1.0
	S 2	93.6~99.5	0.4~6.1	0~0.5
i-吉草酸	S 1	100	0	0
	S 2	95.1~98.2	1.8~4.6	0~0.7
n-吉草酸	S 1	100	0	0
	S 2	93.5~97.3	2.7~6.5	0

なお、前述のようにカラム等への残存を考慮して、同量のぎ酸で 2 回目の注入を行ったところ、2  $\mu$ l の注入時も他の場合と同様なカラム残存傾向を示し、S 2 の場合で、2 回目の測定時には 1.8~5.2% のピークを示したが、他と比べて顕著な差は見られず、ぎ酸注入量を減じたことによるカラムへの残存量の差はないことがわかった。

### 3.4 捕集試料の保存性について

実試料を分析する際に生じる問題の一つに、捕集試料の保存性と空試験済みの捕集管の保存性がある。

筆者らは、標準液 S 2 を 5  $\mu$ l 捕集させた捕集管及び空試験済みの捕集管を、次の 3 条件で保存し、各々捕集または空試験直後、1, 3, 7 日後に測定して比較検討を行った。

- ① 捕集管両端を密封してシリカゲルデシケータ中で保存
- ② 捕集管両端を密封して実験室中で保存。
- ③ 捕集管両端を開放して実験室中で保存。

なお、捕集管の密封には、シリコンゴム製セパタム及びテフロン製キャップを用い、さらにパラフィルム M (American Can Company 製) で覆った。

実験室中で密封保存及び開放保存したものについて、捕集または空試験直後の各低級脂肪酸のピーク面積に対する各測定時のピーク面積の割合を図 5 に示す。

高原ら<sup>8)</sup> は、密封した捕集管中で各 2000 ng の低級脂肪酸 (酢酸を除く) が 48 時間後でもほぼ安定であったことを報告している。

今回の標準液 S 2 を捕集させた捕集管の場合でも、7 日後の各低級脂肪酸のピーク面積比は、デシケータ中密封保存の場合 89.3~93.0%、実験室中密封保存の場合 98.7~101.3% と良好であったが、実験室中開放保存の

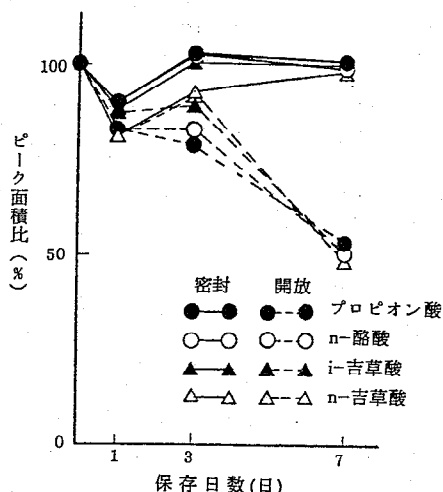


図 5 保存日数によるピーク面積比の変化

場合には、1日後に約20%、7日後には約50%が失われていた。

空試験済み捕集管のブランク増加については、今回、全ての条件の捕集管でプロピオン酸及びn-酪酸のピークが見られたが、条件別では実験室内に開放状態で保存したものが最大で、7日後プロピオン酸約30 ng、n-酪酸約15 ng、その他の条件では、プロピオン酸約5~15 ng、n-酪酸約3~10 ngで、細野の報告<sup>11)</sup>よりも若干多かった。

以上のように、密封して保存された捕集管であれば、デシケータ中でなくても7日程度の試料の保存は十分に行え、またブランクの増加も無視できる量であることがわかった。

### 3.5 捕集管充填剤の繰り返し使用について

捕集管充填剤は、告示法に調製法が示されているが、調製済みのものが市販されており、これを用いて繰り返し使用が可能であれば、充填及び空試験等の操作が簡略化できる。

早川<sup>7)</sup>及び佐藤<sup>10)</sup>は、ぎ酸20 µlを用いての捕集管の繰り返し使用について、2~3回の使用が可能であることを報告している。

また、星加<sup>12)</sup>は、500 mgの充填剤への5%ぎ酸1 µl注入繰り返しについて、約10回で定量性が失われたことを報告している。

筆者らは、捕集管の繰り返し使用の可能性について検討するために、空試験済みの同一捕集管を用いて、標準液S2による捕集・測定を10回行い、捕集効率の変化を比較検討した。

1回目の測定時の各低級脂肪酸のピーク面積に対する繰り返し測定ごとのピーク面積の割合を図6に示す。

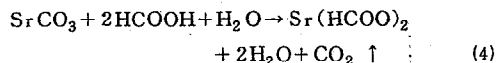
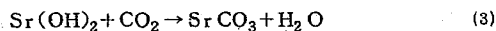
その結果、10回目の測定においても、各低級脂肪酸共に概ね良好な捕集効率(102.2~117.8%)が得られ、10回の測定値の変動係数も、異なる捕集管を用いた場合(3.1~5.8%)とほぼ同程度の3.2~7.4%であった。

このことから考察すると、次のようなことが言える。

標準液S2に含まれる低級脂肪酸量は、5 µl中の合計で $4.55 \times 10^{-7}$  molであり、3.2の(1)及び(2)式により理想的に反応が進行すると、10回の繰り返し注入で、 $4.55 \times 10^{-6}$  molが水酸化ストロンチウムと反応し、その後ぎ酸ストロンチウムとなるが、この量は、捕集管充填剤3 g中の水酸化ストロンチウムと反応可能な低級脂肪酸全量の約0.9%に過ぎず、繰り返し使用については、まだかなりの余裕があると考えられる。

しかし、星加<sup>12)</sup>は水酸化ストロンチウムが次の(3)式のように常温で空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸ストロンチウムに変化する<sup>13)</sup>こと、市販の充填剤中の水酸化ストロンチウムは含量が表示の約30%で、その

約10%が重炭酸(炭酸)塩に変化していること及びぎ酸ストロンチウムの生成が充填剤劣化を引き起こすことを指摘しており、ぎ酸ストロンチウムは、3.2で述べた(2)式により測定時に生成される他に加熱下で炭酸ストロンチウム、ぎ酸及び水が反応して、(4)式により生成する<sup>14)</sup>ことを考えると、保存状態が良くない充填剤では、ブランク低減化のためのぎ酸注入によってぎ酸ストロンチウムが生成し、反応性(捕集効率)低下を招くと思われる。



以上のことから、捕集管繰り返し使用の可否を決定する大きな要因は、保存中に起こる水酸化ストロンチウムの炭酸ストロンチウムへの変率及び実際にガラスビーズに被覆されている水酸化ストロンチウム量であり、規定の被覆が行われた充填剤を使用し、理想的な保存状態にある捕集管では繰り返し使用が可能である。その際には捕集管ごとの履歴管理により低級脂肪酸の捕集積算量等を管理する必要があることがわかった。

また、ぎ酸20 µl( $5.30 \times 10^{-4}$  mol)注入の繰り返しによって、捕集効率が低下しなかったことから、(5)式によるぎ酸ストロンチウムの生成は可能性が低いと思われる、ぎ酸注入が要因となって捕集効率の低下が起こることはないことがわかった。

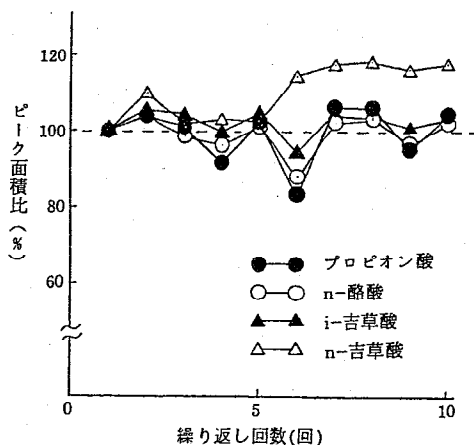
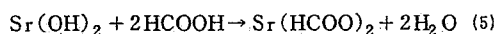


図6 捕集管充填剤の繰り返し使用による捕集効率の変化

#### 4. おわりに

告示法として定められた低級脂肪酸4物質の測定法について種々の検討を行った結果、次のような知見を得た。

(1)測定に使用するぎ酸には、低級脂肪酸のブランクが存在し、定量結果に影響を与える場合があるので使用前にその量を把握しておく必要がある。

ブランクの大きいぎ酸であっても、常法に従って蒸留することで、使用可能となる。

(2)捕集管充填剤中の水酸化ストロンチウムには、低級脂肪酸のブランクが存在し、これを低減化するためには、ぎ酸20 $\mu$ ℓ注入を2回以上繰り返し、GCによる確認が必要である。

(3)捕集管による捕集効率は低濃度(臭気強度2相当)、高濃度(臭気強度4相当)試料とも良好で、ぎ酸注入量による変化も見られず2 $\mu$ ℓでも良く回収できたが、高濃度の場合はカラム等への吸着のため同一捕集管を2回以上測定するとともにGCにより常にブランクをチェックする必要がある。

(4)捕集管に捕集した試料は、密封した状態であれば7日後でも損失がなかった。

また、空試験済みの捕集管についても、密封した状態であれば、顕著なブランク増加は見られなかった。

(5)捕集管充填剤は、10回の高濃度試料の捕集・測定・空試験の繰り返し使用(ぎ酸注入33回)を行っても、捕集効率に影響がなかったが、充填剤の保存状態や品質等により使用回数は影響を受けることが考えられるので、保存に注意し、捕集管ごとの履歴管理を行う必要がある。

悪臭防止法<sup>1)</sup>では、規制地域の指定及び規制基準の

設定を除く事務(立入検査等)は、市町村長に委任されており、条例により基準が設定された後、事業場に立ち入りして低級脂肪酸を実際に測定するのは市町村職員等の方々である。今回の検討結果が、今後の悪臭防止行政推進の一助となることを期待している。

#### —参考文献—

- 1)法律第91号(昭和46年6月1日)
- 2)政令第277号(平成元年9月27日)
- 3)総理府令第50号(平成元年9月27日)
- 4)環境庁告示第47号(平成元年10月13日)
- 5)篠崎由紀他:愛媛県公害技術センター所報,第4号,24~27,1982.
- 6)高原康光他:岐阜県公害研究所年報, No 16, 85~89, 1988.
- 7)早川修二他:三重県環境科学センター研究報告, No 11, 49~53, 1991.
- 8)高原康光他:岐阜県公害研究所年報, No 9, 33~35, 1981.
- 9)中尾兼治他:鹿児島県環境センター所報, No 4, 81~87, 1988.
- 10)佐藤雅彦他:公害と対策, Vol. 27, No 12, 1164~1168, 1991.
- 11)細野繁雄:埼玉県公害センター研究報告, No 16, 67~72, 1989.
- 12)星加安之他:分析化学, Vol. 40, 661~665, 1991.
- 13)化学大辞典編集委員会編:化学大辞典, 26, 1963.
- 14)化学大辞典編集委員会編:化学大辞典, 708, 1963.

# HRGC-MS(MC法)によるゴルフ場使用農薬の定量について

尾澤 博・室岡 学・松原 洋

## 1. はじめに

キャピラリカラムガスクロマトグラフ-質量分析計(以下「HRGC-MS」という。)は、1978年頃より環境中の微量化学物質の分析に使用されはじめ<sup>1)</sup>、現在では、高精度・高確度・高感度な分析を行う上で欠かせない分析装置として認識されている。この装置の特徴の一つは、キャピラリカラムによりガスクロマトグラフィーでの分離能を高くするとともに、ガスクロマトグラム上でピークの重なりがみられる成分であっても、更に質量分析計において特定質量のイオンとして分離することができ、多成分の一斉分析が行えることである。平成2年5月厚生省は、ゴルフ場使用農薬の検査方法として、HRGC-MSによる18農薬の一斉分析方法<sup>2)</sup>(以下「標準分析法」という。)を示した。

質量分析計の測定法<sup>3)</sup>は、フルスキャン測定によるマスクロマトグラフ法(以下「MC法」という。)及び選択イオン測定によるマスフラグメントグラフ法(以下「MF法」という。)がある。MC法は、マススペクトルを利用して試料中の未知物質の検索・同定が行われているが、感度不足<sup>4)</sup>から微量成分の定量には用いられていない。MF法は、高感度測定により目標微量成分の定量に用いられてきたが、目標成分以外のものに関する情報がほとんど得られないという欠点がある。

そこで、標準分析法に示された18農薬のうち試験溶液調製法が同一である17農薬についてMC法による定量を検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 装置

HRGC-MSの機種及び操作条件を表1に示す。なお、操作条件はメーカーの資料<sup>5)</sup>を参考とした。

### 2.2 試薬

農薬標準原液：プロピザミド、ベンディメタリン、

表1 HRGC-MSの機種及び操作条件

GC	機種	HP 5890 シリーズⅡ(オートインジェクタ付)
	注入方式	クールオンカラム
	カラム	Ultra-1(メチルシリコン, 内径0.20 mm, 長さ25 m, 膜厚0.11 μm)
	カラム温度	50℃→160℃(昇温速度20℃/分) 160℃→250℃(昇温速度4℃/分)
	注入口温度	カラム温度+3℃(オーブントラッキングモード)
MS	インターフェイス温度	270℃
	ヘリウム流量	1 ml/分(17 psi, コンスタントフローモード)
	機種	HP 5989 A
	イオン化電圧	70 eV
	イオン源温度	170℃
	マスフィルタ温度	100℃
	スキャン範囲	m/z 50-400
	スキャン速度	1.48 スキャン/秒
	イオンマルチプライア電圧	3kV

イソフェンホス(以上ナノゲン製, 1000 mg/ℓトルエン溶液)は希釈溶液をそのまま使用した。

以下の農薬原体は、秤量後アセトンに溶かして1000 mg/ℓに調製し使用した。

シマジン, ダイアジノン, クロロタロニル, フェニトロチオン, クロルピリホス, キャプタン, イプロチオラン, フルトラニル, イソキサチオン, イプロジオン(以上和光純薬工業製, 残留農薬試験用標準品)

トルクロホスメチル(住友化学製, 純度99.8%)

ナプロバミド(ICI製, 純度99.8%)

ブタミホス(キング化学製, 純度97.5%)

農薬標準溶液: 農薬標準原液をヘキサンで希釈し, 50 mg/ℓに調製し使用した。

農薬混合標準溶液: 17種類の農薬標準原液各1mlを分取・混合し, ヘキサンで段階的に希釈し, 40, 20,

10, 5, 2, 1 ㎍/ℓに調製し使用した。

アセトン、ヘキサン：和光純薬工業製（残留農薬試験用）を使用した。

### 2.3 農薬ライブラリーの作成

農薬標準溶液 1 μℓをHRGC-MS（ただし操作条件のうちMSのイオンマルチプライア電圧は2kVとした。）に注入し得られたマススペクトルを農薬ライブラリーとして登録し、ライブラリー検索に用いた。

### 2.4 検量線の作成

1～40 ㎍/ℓの農薬混合標準溶液 1 μℓをHRGC-MSに注入し、ライブラリー検索の一致度（ライブラリーに登録したリファレンススペクトルからサンプルのスペクトルを評価したもので、完全一致を100とする。）が70以上を示したとき、その成分のターゲットイオンによるクロマトグラムのピーク面積を求め、検量線を作成した。各成分のターゲットイオンのm/zは、標準分析法の基準ピークとした。ただし、基準ピークのm/zが100以下の場合には第2ピークとした<sup>6)</sup>。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 定量限界及び注入量とピーク面積との相関

各農薬のターゲットイオン、定量限界及び定量範囲（40 ㎍～定量限界）における注入量とピーク面積の

直線回帰式の相関係数を表2に示す。定量限界（ライブラリー検索の一致度が70以上を示した最少注入量）は、ベンスリドが10ng、キャプタン及びイソキサチオンが5ng、トルクロホスメチル及びフェニトロチオンが2ngとあまりよくなかったものの、その他の12農薬は1ngと良好であった。また、12農薬の注入量とピーク面積との直線性は1～40 ㎍の範囲で相関係数0.995以上と良好であった。

これら12農薬は、標準分析法が示した試験溶液を用い、MC法においても0.001～0.04 ㎍/ℓの範囲で定量が可能となった。この数値は、環境庁の示した検出限界目標値0.001 ㎍/ℓを満足するものである。

### 3.2 ライブラリー検索の一致度

キャピラリカラムを使用しても全ての成分を完全に分離することはできない。ピークの重なりが見られるところでのライブラリー検索では、目標物質のピークから得られるマススペクトルからの一致度は低く、妨害物質のマススペクトルを差し引くことにより一致度を向上させることができた。また、イオンマルチプライア電圧を高くした測定ではバックグラウンドの影響が大きく、特に低濃度のピークではバックグラウンドのマススペクトルを差し引くことにより一致度を向上させることができた。

### 3.3 未知物質の検索及び定量

下図にAゴルフ場排水のMC法による測定データを示す。調査対象農薬であるイソプロチオラン及びフルトラニルが検出されているが、それ以外に保持時間9.9分の位置に大きなピークが見られる。ライブラリー検索の結果、除草剤として使用されているテルブカルブであることがわかった。イソプロチオランとのターゲットイオンの面積比からテルブカルブの濃度は、約0.15 ㎍/ℓと計算された。更に、内標準物質を添加して測定しておけば、より精度の高い定量結果が得られるものと思われる。

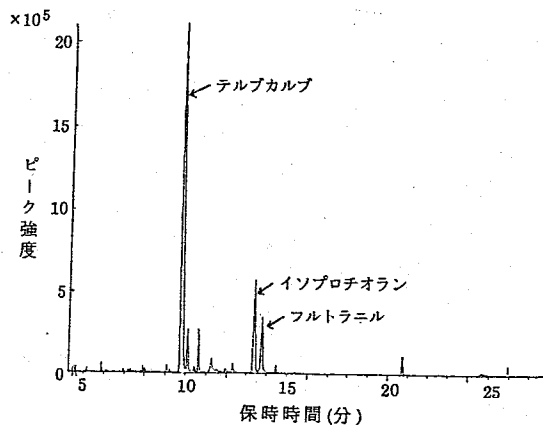


図 A ゴルフ場排水のMC法による測定データ

表2 17農薬のターゲットイオン、定量限界及び注入量とピーク面積の直線回帰式の相関係数

農薬名	ターゲットイオン (m/z)	定量限界 (ng)	相関係数
シマジン	201	1	0.997
ダイアジノン	137	1	0.999
プロピザミド	173	1	0.999
クロロタロニル	266	1	0.997
トルクロホスメチル	265	2	0.999
フェニトロチオン	125	2	0.997
クロルピリホス	197	1	0.999
キャプタン	149	5	0.996
ペンディメタリン	252	1	0.997
イソフェンホス	213	1	0.998
イソプロチオラン	118	1	0.999
ナプロバミド	128	1	0.999
ブタミホス	286	1	0.995
フルトラニル	173	1	0.998
イソキサチオン	105	5	0.995
イプロジオン	314	1	0.997
ベンスリド	215	10	0.995

(注) 表中の農薬名はカラムからの溶出順である。



#### 4. おわりに

HRGC-MSを用いて17種類のゴルフ場使用農薬のMC法による定量を検討した結果、次のことがわかった。

(1) シマジン他11種類の農薬は、1000倍濃縮の試験溶液を調製することにより0.001~0.04mg/lの範囲で定量することができる。

(2) ライブラリー検索において高い一致度を得るには、妨害物質のピークあるいはバックグラウンドからの影響を除くことが重要である。

県下29ゴルフ場における平成3年の農薬散布計画では、調査対象としている21農薬(平成2年5月環境庁より暫定指導指針値の示された農薬)以外に約30種類の農薬が使用される予定となっている。テルブカルブもその一つであった。また、平成3年7月30日環境庁より「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針の一部改正について」が公表さ

れ、新たに9農薬の追加がなされた。このような状況下、MF法と並行してMC法による測定データの解析、農薬ライブラリーの充実及び内標準物質の検討等を進め、農薬分析の一層の充実を図ることとしている。

#### —参考文献—

- 1) 森田昌敏：用水と廃水，Vol. 30, 749 ~ 761, 1988.
- 2) 厚生省生活衛生局：ゴルフ場農薬に係る検査方法について，衛水第153号，平成2年5月31日.
- 3) 牧野圭祐他：ライフサイエンスのためのガスクロ・マススペクトル，79 ~ 103, 1989.
- 4) 白根義治：環境化学，Vol. 1, 121 ~ 134, 1991.
- 5) 横河電機㈱：農薬分析ユーザートレーニング(実習編)，1991.
- 6) 安藤正典：水質汚濁研究，Vol. 14, 516 ~ 520, 1991.

# DBM方式によるシンチレーションサーベイメータについて

影浦 久・三谷美嶺雄・大西 哲  
篠崎由紀・安永章二・渡邊郁雄

## 1. はじめに

平成元年3月「環境放射線モニタリングに関する指針」<sup>1)</sup>が改訂され、空間線量の計測量として空気吸収線量(グレイ: Gy)が導入された。これに伴い、グレイ直読式のサーベイメータが製造され、本県においても平成2年度にNaI(Tl)シンチレーションサーベイメータを購入した。新しいサーベイメータは、エネルギー補償形(DBM方式)<sup>2)</sup>であり、エネルギー毎の感度補正を行って空気吸収線量を求めるようになっている。

従来から、伊方原子力発電所周辺の環境モニタリングの一環として、NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータを用いた科学技術庁方式<sup>3)</sup>による調査を実施し、定点での線量変化を把握してきた。また、環境放射線水準調査でも同方式による測定結果を報告している<sup>4)</sup>。

検出部は、同じ1"φ×1"のNaI(Tl)を使用しているが、各々補正方法が異なるため両方式の測定結果が必ずしも一致するとは考えられない。そこで、近い将来、DBM方式によるサーベイメータに切り替えていく上で、DBM方式の特徴を把握することと、2方式の測定結果の差について検討しておくことは、今後環境モニタリング調査を継続していく上で重要である。

そこで、同時に測定した球形3"φNaI(Tl)シンチレーションスペクトロメータ及び高圧電離箱の測定結果も含めてDBM方式と科学技術庁方式の差の要因等について検討したので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点

伊方町 : 県モニタリングステーション他5地点  
八幡浜市 : 八幡浜地方局  
松山市 : 愛媛県公害技術センター

### 2.2 調査期間

平成3年4月～11月

### 2.3 測定器

科学技術庁方式 : アロカ製 TCS-121 C

DBM方式 : アロカ製 TCS-166

球形3"φNaI(Tl)シンチレーションスペクトロメータ : アロカ製 JSM-101

高圧電離箱 : ロイターストックス社製 RSS-111

## 2.4 データ解析方法

科学技術庁方式は、環境放射線水準調査の実施計画書に記載されている空間放射線量調査実施要領<sup>3)</sup>に基づいて行った。

DBM方式は、時定数を10秒とし、科学技術庁方式にあわせて10秒毎10回の読み値を平均し測定値とした。

また、時定数を30秒とし、30秒毎10回の測定も行った。

球形3"φNaI(Tl)シンチレーションスペクトル分析は、測定時間を1000秒とし、カセットテープに収録したデータをコンピュータで読みとり、ピールオフ法<sup>5) 6)</sup>により解析した。

高圧電離箱は、測定時間を1時間とし30秒毎のデータをカセットテープに収録し、コンピュータで読み取り平均値を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 DBM方式の特徴

DBM方式のサーベイメータで測定した際、10秒毎の読み値は、大きく変動した。

そこで変動幅を知るため、線量の異なる伊方町の定点(愛媛県モニタリングポイントNo.10)と松山市で10秒毎の測定を100回繰り返し、10個のデータを1測定値としたときの平均値及び変動係数を求めた。

その結果を表1に示す。

表1 時定数10秒での繰り返し測定結果

繰り返し回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
伊方町 測定値 (nGy/h)	26	23	27	28	22	32	27	25	25	23
変動係数	0.15	0.12	0.18	0.15	0.28	0.19	0.13	0.16	0.19	0.12
松山市 測定値 (nGy/h)	95	96	101	98	100	98	103	102	104	102
変動係数	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07	0.06	0.09

伊方町では、測定値が22~32nGy/h、変動係数も0.12~0.28とばらつくことがわかる。また、松山市では測定値が95~104nGy/h、変動係数が0.06~0.09となり、伊方町に比べ変動係数は小さいが測定値は伊方町と同様に10nGy/h程度の幅を持つことがわかる。

この変動原因は、NaI(Tl) 検出器の特徴である感度の低い高エネルギー領域がDBM方式により補正されているためと考えられる。

このように測定値の変動幅が大きかったので、別に時定数を30秒として30秒毎に測定した10個のデータの変動をみた。

その結果を表2に示す。

伊方町、松山市とも時定数10秒に比べ測定値のばらつき及び変動係数が小さくなった。特に、低線量の伊方町でも23~27nGy/hと安定したデータが得られた。

このことから、特に低線量地域での測定においては、測定回数を多くするか時定数を30秒としてより変動の少ない測定を行う必要があると思われる。

次に、NaI(Tl) 検出器には、光学窓及び光電子増倍管の管壁に含まれるK-40等からの放射線による検出器固有の値(バックグラウンド)が存在することからこれを測定しておく必要がある。

そこで、検出部を5cm鉛で遮蔽しバックグラウンドを測定した。その平均値(n=100)は、8.0nGy/hと科学技術庁方式の約2倍となった。

バックグラウンドがこのように比較的高い値を示すことから、特に伊方町のような低線量地域での環境調査に当たってはバックグラウンドの値を考慮して線量の評価を行っていく必要がある。

### 3.2 各種測定器による測定結果

科学技術庁方式等各種測定器で同時に測定した4月~9月の平均値(1回/月, n=6)を表3に示す。

なお、科学技術庁方式は、宇宙線線量分の補正值で

表2 時定数30秒での繰り返し測定結果

		繰り返し回数					
		1	2	3	4	5	6
伊方町	測定値(nGy/h)	24	27	25	26	23	26
	変動係数	0.09	0.08	0.09	0.11	0.06	0.07
松山市	測定値(nGy/h)	105	107	103	106	110	111
	変動係数	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03

ある28nGy/hを差し引いた結果も表に示した。

伊方町内の愛媛県モニタリングステーションから愛媛県モニタリングポイントNo.10までの4地点は、緑色片岩地帯に位置しているため、松山市に比べ低線量となっている。なお、2つの小学校は伊方町内にあるが、運動場の中央付近で測定しており、水口ら<sup>7)</sup>が報告したとおりグラウンドが環境γ線の高いマサ土(花崗岩が風化した土)で整備されているため高線量となっている。

DBM方式による測定結果は、先に述べた変動幅を考慮すると各地点とも球形3"φNaI(Tl)のγ線測定結果とほぼ同程度であった。また、球形3"φNaI(Tl)の総線量(γ線+宇宙線)と宇宙線を含んでいる高圧電離箱の測定結果が一致していることから、DBM方式は、主として3MeVを越える宇宙線を除くγ線量域(3MeV以下)の線量を測定しているといえる。DBM方式は、測定器としては3MeVを越えるエネルギーのカットを行っていないが、検出部が1インチの結晶であり、宇宙線に対してほとんど感度がないためと考えられる。

そこで、DBM方式の測定結果と科学技術庁方式の宇宙線線量分を差し引いた結果を比較すると、DBM方式が全地点で15~31nGy/h高い値となった。特に線量の低い伊方町の4地点では、約3倍の線量を示しており、今後、線量の推移や変動を評価するに当たっては、科学技術庁方式をDBM方式に単純に切り替えることには問題があると考えられる。

表3 各種測定器による比較

単位: nGy/h

測定器種		1"φ×1"NaI(Tl)		球形3"φNaI(Tl)			高圧電離箱	
		科学技術庁方式		γ線	宇宙線	総線量		
		宇宙線含む	宇宙線除く					方式
伊方町	愛媛県モニタリングステーション	38	10	26	22	29	50	50
	四国電力モニタリングステーション	35	7	23	17	29	46	—
	愛媛県モニタリングポイントNo.7	36	8	24	17	27	44	44
	愛媛県モニタリングポイントNo.10	38	10	25	21	25	46	—
	九町小学校	67	39	65	71	28	99	93
	豊之浦小学校	73	45	76	82	27	109	103
八幡浜市	八幡浜地方局	52	24	43	42	26	68	67
松山市	愛媛県公害技術センター	85	57	88	93	26	119	113

### 3.3 DBM方式と科学技術庁方式の差の要因

使用した測定器の特徴をみるために、科学技術庁方式で使用するTCS-121CとDBM方式のTCS-166のエネルギー特性を図1に示す。

TCS-166は、照射線量に対してほぼ一定に補正されていることがわかる。

これに対して、TCS-121Cは、低エネルギー領域で高感度で高エネルギー領域(1MeV以上)では急激に感度が低下する。科学技術庁方式では、1mm鉛をかぶせて測定することで低エネルギー領域(200keV以下)を補正し、また、Cs-137で校正することにより600keV程度の中エネルギー領域の補正を行っているが、1MeV以上の高エネルギー領域の補正は行われていない。

一方、測定地点におけるγ線のエネルギー毎の比率を知るために、球形3"φNaI(Tl)を使用したピーloff法により各エネルギー毎にγ線線量率を分割した。

その結果を表4に示す。

全地点で1MeVを越える高エネルギー領域における線量が全体にしめる比率が大きく、約60%を占めている。

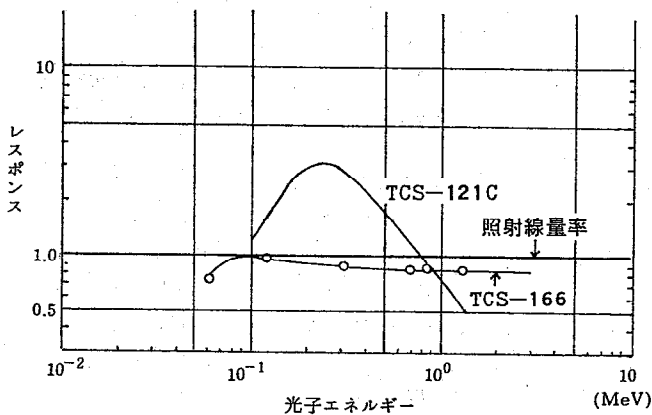


図1 サーベイメータのエネルギー特性

ることがわかる。

従って、DBM方式と科学技術庁方式を比較する場合には、先に述べたように科学技術方式が1MeV以上の補正を行っていないことが測定値の差に影響していると考えられる。

このため、通常測定している地点(環境場)においてγ線のエネルギーの違いによって2種の測定方式でどの程度線量率に差が生じるかを調査した。

まず、線量の異なる伊方町(愛媛県モニタリングポイントNo.10)及び松山市において、線源(Ba-133, Cs-137, Co-60, K-40)を2種のサーベイメータから等距離において線量を測定した。そして、環境場の線量(線源なしの線量)を差し引いたものを線源からのγ線による線量の上昇分であるとみなし、DBM方式の測定値に対する科学技術庁方式の測定値の比を求め、各線源のエネルギーに対してその比をプロットした結果を図2に示す。

この場合、線源による上昇分が測定地点の線量と同程度になるように、伊方町で約30 nGy/h、松山市で約100 nGy/h上昇するように線源の位置を調整した。

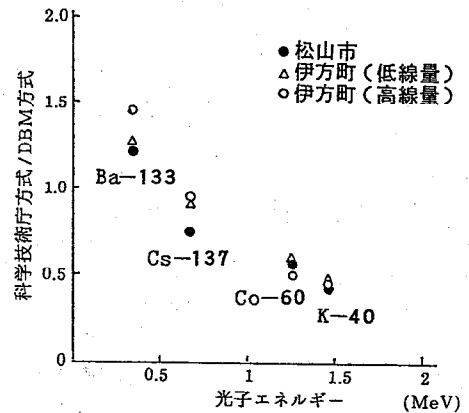


図2 DBM方式と科学技術庁方式の関係

表4 エネルギー毎の線量

測定地点		エネルギー範囲 (MeV)	単位: nGy/h						1MeVを越える線量の割合 (%)
			<0.05	~0.1	~0.25	~0.5	~1	~2	
伊方町	愛媛県モニタリングステーション	0.2	0.4	1.7	2.2	3.8	9.6	3.2	61
	四国電力モニタリングステーション	0.2	0.4	1.5	1.8	3.0	7.7	2.3	59
	愛媛県モニタリングポイントNo.7	0.3	0.4	1.4	1.8	2.9	7.9	2.0	59
	愛媛県モニタリングポイントNo.10	0.2	0.5	1.8	2.3	3.9	9.1	3.1	58
	九町小学校	0.6	1.3	5.0	6.6	13.1	31.2	13.1	62
	豊之浦小学校	0.7	1.5	5.7	7.6	14.9	36.7	14.8	63
八幡浜市	八幡浜地方局	0.5	1.0	3.6	4.7	8.3	17.0	7.4	57
松山市	愛媛県公害技術センター	1.1	2.3	7.9	9.7	17.7	38.1	15.7	58

また、低線量の伊方町では、散乱線の寄与をできるだけ無視するため、松山市と同レベルの線量の上昇（高線量）になるよう測定器に線源を近づけて測定した。

なお、Co-60 は2つの異なるエネルギーの $\gamma$ 線を放出しているため、その平均エネルギーの位置に値をプロットした。

図2からわかるように低エネルギーのBa-133では科学技術庁方式が20~40%程度高く、科学技術庁方式で補正を行っている中領域のCs-137ではほぼ等しくなった。また、Co-60、K-40といった科学技術庁方式では補正を行っていない高エネルギー領域では、DBM方式の約50%であった。

なお、測定値にばらつきがみられるが、線源をおくことによって生じた散乱線を考慮していないのと、DBM方式のもつばらつきが原因だと考えられる。

先に示した測定地点における $\gamma$ 線のエネルギー毎の割合において、1 MeV以上の高エネルギー領域が約60%になることと、図2の結果を考え合わせれば、両測定方法の環境場における測定値の差は、主に1 MeV以上の補正の有無によることがわかる。

#### 4. まとめ

DBM方式によるシンチレーションサーベイメータについて検討した結果は、次のとおりであった。

(1) 測定値の変動が大きいので、測定回数を多くするか時定数を30秒としてより変動の少ない測定を行う必要がある。

(2) 測定を行う場合、検出器固有のバックグラウンドが高い値を示すため、これを考慮して測定値の評価を行う必要がある。

(3) 3 MeV以下の $\gamma$ 線領域の線量を測定しており、宇宙線分は測定されていない。

(4) DBM方式の測定値は科学技術庁方式と比較して高線量を示しており、今後線量の推移や変動を評価する場合は、科学技術庁方式をDBM方式に単純に切り替えることはできない。

(5) DBM方式と科学技術庁方式の測定値の差は、主に1 MeV以上の $\gamma$ 線領域の補正の有無による。

#### — 参考文献 —

- 1) 原子力安全委員会：環境放射線モニタリングに関する指針，25，1989。
- 2) 森内茂他：日本原子力学会誌，第9巻，第9号，518~523，1967。
- 3) 科学技術庁：放射能測定調査委託実施計画書，86~88，1991。
- 4) 財団法人 日本分析センター：環境放射能水準調査結果 総括資料，44，1991。
- 5) 岡野真治：理化学研究所ニュース，No.58，5~8，1979。
- 6) 青野真他：愛媛県公害技術センター，第3号，36~39，1981。
- 7) 水口定臣他：愛媛県公害技術センター，第5号，38~41，1983。

# 伊方町における空間放射線と放射性核種の分布

大西 哲・三谷美嶺雄・篠崎由紀  
安永章二・渡邊郁雄・影浦 久

## 1. はじめに

愛媛県では、伊方原子力発電所周辺の環境保全をはかり、公衆の安全と健康を確保する観点から、伊方原子力発電所周辺環境放射線等調査計画<sup>1)</sup>を定め、発電所を中心とした定点で継続的に空間ガンマ線量率及び環境試料中の放射性核種分析等の調査を実施してきている。

しかし、私達を取り巻く環境中には、大地をはじめとして、空気、水、建物等の中に広く放射性核種が存在しており、これらからの放射線による被曝を常に受けながら生活している。この放射性核種の分布状況及び空間放射線の状況を把握しておくことは、放射線や放射能に関する知識の啓蒙を図る上から重要であり、また、万一の発電所の事故に備え、放射能汚染の規模や分布状況を把握する上でのバックグラウンドデータを得ておくことは重要であると考えられる。

このため、本年度、原子力発電所立地町である伊方町において、空間放射線の状況及び土壤中の放射性核種の分布状況を調査したので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査内容

調査地点は図1に示すとおりであり、走行サーベイによる空間放射線測定は、伊方町内の主要道路である国道197号バイパス(頂上線)、国道197号(宇和海側)及び県道鳥井喜木津線(伊予灘側)の3路線について行い、また、固定点測定として、集落を中心とした神社等の16地点において可搬型Ge半導体検出器による空間ガンマ線量率の測定を行った。

また、土壤中の放射性核種は、町内を1kmメッシュに区切った43メッシュにおいて48ヶ所の山林等の未耕土の表面土壌(深さ10cm)を採取して、Ge半導体検出器により核種分析を行った。

### 2.2 調査期間

平成3年7月から9月

### 2.3 測定方法

#### 2.3.1 走行サーベイ

モニタリング車の車両天井(地上2.8m)にNaI(Tl)シンチレーション検出器を取り付け、国道197号バイ

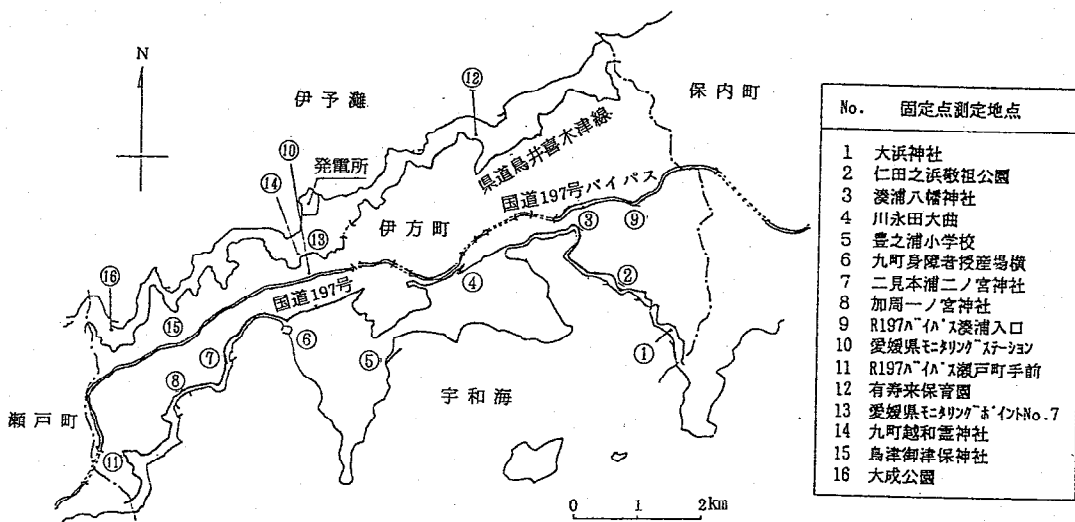


図1 調査地点

バスは約40 km/h, 国道197号, 県道鳥井喜木津線は約25 km/h で一定走行しながら30秒毎にDBM方式により空間ガンマ線量率を測定した。なお, 走行速度が異なるのは道路事情によるものである。

### 2.3.2 固定点測定

可搬型Ge半導体検出器を地上1 m(下向き)に置き, 4000秒測定した後, In-Situ分析により空間ガンマ線量率を算出した。

### 2.3.3 土壌中の放射性核種の測定

採取土壌は, 105℃で乾燥後粉碎し, 1mmメッシュ篩にかけた後U-8容器に詰め, 約1ヶ月間放置し放射平衡に達するのを待って, Ge半導体検出器により80000秒測定した。また, 土質の指標として衛生試験法・注解<sup>2)</sup>に準じた強熱減量及びU-8容器に詰めた測定試料の密度も併せて測定した。

## 2.4 測定器

- 走行サーベイ  
3°×3°NaI(Tl)シンチレーション検出器  
応用光研 MST-30
- 固定点測定  
高純度Ge半導体検出器 PGT IGC-1520MPS
- 土壌核種分析  
高純度Ge半導体検出器 PGT IGC-3019S

## 3. 結果及び考察

### 3.1 走行サーベイ

走行サーベイの測定結果を表1及び図2に示す。調査した3路線の平均空間ガンマ線量率は13~16nGy/hで, 各路線ともほぼ同じレベルにあることがわかる。

次に, 路線毎の空間ガンマ線量率の変化についてみ

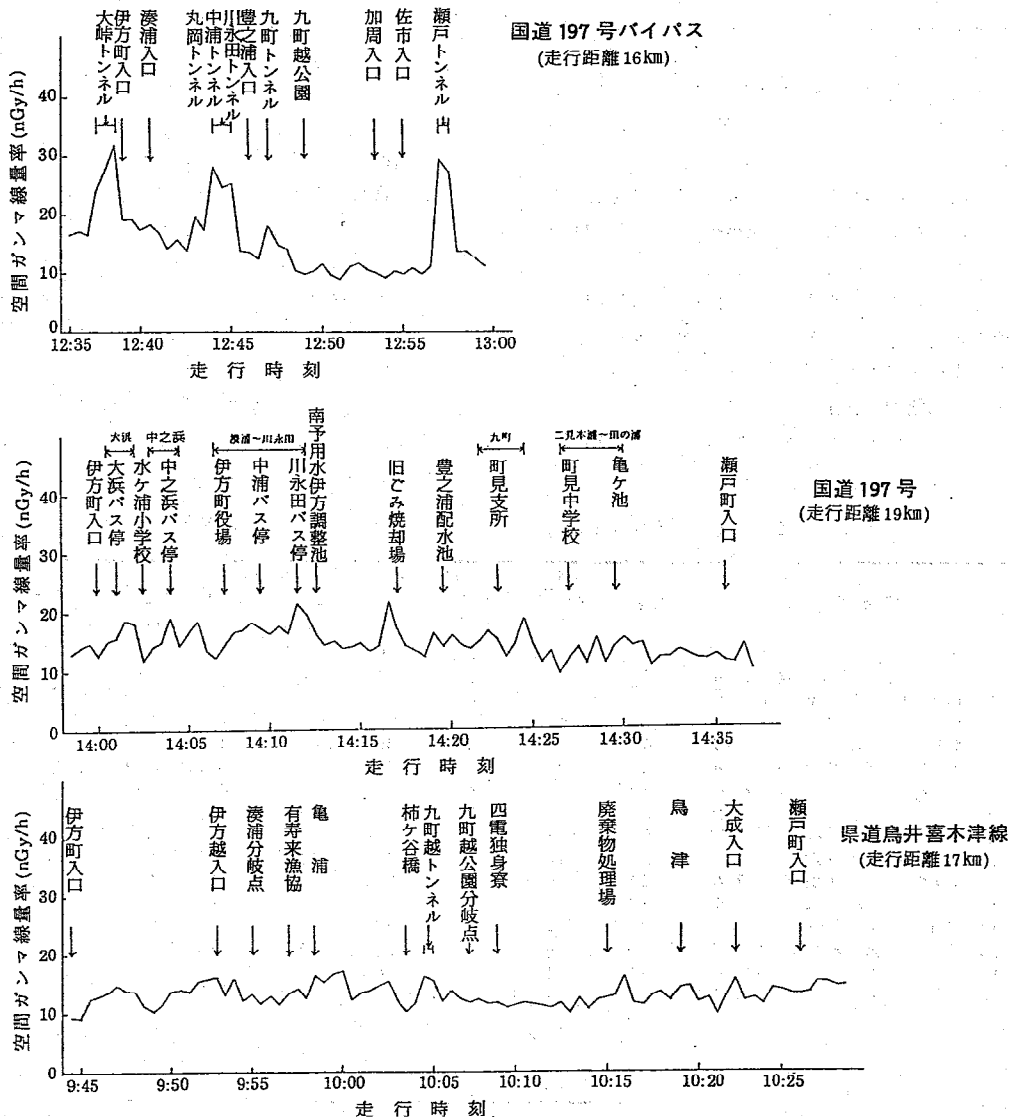


図2 走行サーベイ測定結果

表1 走行サーベイ測定結果

単位: nGy/h

路線名	空間ガンマ線量率		
	平均	最大	最小
国道197号バイパス	16	32	9
国道197号	15	22	9
県道鳥井喜木津線	13	17	9

ると、一番変化を大きく示したのは国道197号バイパスであり、トンネル内で30nGy/h程度と高くなり、トンネルの骨材等の影響を強く受けているのがわかる。さらに、本線は九町越公園から佐市入口付近にかけて10nGy/h程度の低レベル線量になっており、この区間は道路が半島の稜線部に位置しているため、回りの山肌からの影響が少なくなっているためと考えられる。

また、国道197号及び県道鳥井喜木津線は、佐田岬半島の海岸部を通過しており地形の変化がほぼ一緒であることから、空間ガンマ線量率の変化は少ない。しかし、国道197号は路線上に人口が集中しており、集落も多いため、建物等からの影響により比較的变化しているものと思われる。

今回の結果は、真木ら<sup>3)</sup>が行った愛媛県内の主要国道での走行サーベイ調査で、空間放射線は、道路材からの寄与が最も大きく、これにトンネル、橋、建物など人工構築物及び山海などの地形からの影響が加味されていると報告されており、これらの調査結果とよく一致している。

### 3.2 固定点測定

Ge半導体検出器による各調査地点の空間ガンマ線量率測定結果及び寄与割合を表2に示す。これによれば、空間ガンマ線量率は10~45nGy/hであり、平成2年度報告書<sup>4)</sup>中の発電所監視の対照地点として調査している松山市(公害技術センター)での測定値92~101nGy/hに比べ半分以下の低レベルであった。これは、矢野ら<sup>5)</sup>の行った地質と自然放射線の関係においても、当該地域は三波川帯の地質にあり低線量レベル地域であると報告されていることと一致している。また、いずれの地点においても、自然放射性核種以外に人工放射性核種であるCs-137による線量が測定されているが、空間ガンマ線量率としては、0.061~0.65nGy/hと非常に小さい値となっている。

なお、平成2年度報告書<sup>4)</sup>によれば、松山市(公害技術センター)でもCs-137による空間ガンマ線量率が0.16~0.25nGy/h測定されている。

一方、U-系列、Th-系列、K-40の空間ガンマ線量率の寄与割合をみると、調査地点の土壌、周辺の構造物等の影響により、多少のバラツキがあるが、変動係数は余り大きくない。しかし、Cs-137については、調査地点間で差異が認められ、変動係数が大きくなっている。Cs-137は、一色ら<sup>6)</sup>によれば、過去の大気圏内核爆発実験等によるフォールアウト由来のものであると報告されていることから、長期間にわたり広範囲に降雨等により地上に降下しているものである。従って、Cs-137の調査地点間の差異については、調査地点の土質の違いによって、土壌中でのCs-137の保持力に差があるものと思われる。

表2 Ge半導体検出器による空間ガンマ線量率測定結果と寄与割合

No	測定地点名	U-系列		Th-系列		K-40		Cs-137		総線量率 (nGy/h)
		線量率 (nGy/h)	寄与割合 (%)	線量率 (nGy/h)	寄与割合 (%)	線量率 (nGy/h)	寄与割合 (%)	線量率 (nGy/h)	寄与割合 (%)	
1	大浜神社	7.7	(17)	17.4	(39)	19.6	(44)	0.11	(0.2)	45
2	仁田之浜敬祖公園	3.3	(22)	2.7	(18)	8.4	(56)	0.52	(3.5)	15
3	湊浦八幡神社	6.1	(22)	10.4	(37)	11.6	(41)	0.075	(0.3)	28
4	川永田大曲	4.1	(18)	7.7	(34)	10.8	(48)	0.12	(0.5)	23
5	豊之浦小学校	6.1	(17)	12.4	(35)	17.0	(48)	0.15	(0.4)	36
6	九町身障者授産場横	2.8	(21)	3.1	(23)	7.4	(55)	0.061	(0.5)	13
7	二見本浦二ノ宮神社	4.8	(26)	4.9	(27)	8.0	(44)	0.65	(3.5)	18
8	加周一ノ宮神社	2.5	(25)	2.8	(28)	4.2	(43)	0.33	(3.4)	10
9	R197バイパス湊浦入口	3.6	(24)	3.8	(25)	7.7	(51)	0.11	(0.7)	15
10	愛媛県モニタリングステーション	3.9	(17)	8.5	(36)	11.0	(47)	0.14	(0.6)	24
11	R197バイパス瀬戸町手前	2.5	(19)	3.6	(27)	7.1	(53)	0.21	(1.6)	13
12	有寿来保育園	3.7	(17)	7.0	(32)	10.8	(50)	0.25	(1.1)	22
13	愛媛県モニタリングポイントNo.7	2.2	(14)	4.9	(32)	8.0	(52)	0.25	(1.6)	15
14	九町越和霊神社	3.8	(26)	3.9	(26)	7.1	(48)	0.10	(0.7)	15
15	鳥津御津保神社	3.7	(21)	5.0	(28)	8.8	(49)	0.35	(2.0)	18
16	大成公園	4.3	(21)	7.2	(35)	8.8	(43)	0.18	(0.9)	20
	平均	4.1	(20)	6.6	(30)	9.8	(48)	0.23	(1.3)	21
	最大	7.7	(26)	17.4	(39)	19.6	(56)	0.65	(3.5)	45
	最小	2.2	(14)	2.7	(18)	4.2	(41)	0.061	(0.2)	10
	変動係数		(0.18)		(0.19)		(0.10)		(0.87)	



### 3.3. 土壌の核種分析

土壌の核種分析結果を表3に示す。参考として、平成3年7月に松山市(城山)で採取した土壌の核種分析結果も併記している。伊方町の全平均値は、U-系列, Th-系列, K-40ともに松山市の試料に比べ小さい値となっている。この土壌の核種分析結果を、矢野ら<sup>7)</sup>の行った岩石中の放射能に関する報告と比較してみるため、表4に岩石中の放射能の分析結果を示した。当該地域は三波川帯の地質にあり、おもに緑色片岩が多く存在しており、この岩石の核種分析結果と同じレベルにあるデータが多く、緑色片岩由来の土壌が多く存在していることが推察される。しかし、同地質には、砂岩片岩、黒色片岩も存在しており、土壌分析結果の一部に、これらの岩石の核種分析結果と同程度のデータもあることから、砂岩片岩、黒色片岩に由来している土壌も含まれているものと思われる。

伊方町での土壌中の放射性核種の分布状況を見るため、採取土壌が1kmメッシュ内の平均的な土壌であると仮定して、核種毎に分布状況を表示したのが図3である。なお、同一メッシュ内の複数地点で採取した土壌分析の結果はほぼ同じ値であるため、その平均値を使用した。これによれば、U-系列, Th-系列, K-40

表3 土壌の核種分析結果

放射性核種	単位: Bq/kg 乾土			
	U-系列	Th-系列	K-40	Cs-137
平均	7.0	12.5	218	29.8
最大	24.3	48.2	745	60.6
最小	ND	3.8	63	2.0
標準偏差	5.3	10.5	148	15.1
松山市	27.6	28.8	657	14.5

表4 岩石中の放射能分析結果

放射性核種	単位: Bq/kg		
	U-系列	Th-系列	K-40
緑色片岩	1.4~2.8	1.1~3.0	30~292
砂岩片岩	20.7	26.3	810
黒色片岩	26.6	37.7	585

(注) 岩石中のデータは矢野らの報告書から新単位に換算したものを掲載した。

表5 自然放射性核種間の相関関係

核種間	相関係数	データ数	単回帰式
Th-系列・U-系列	0.7854	48	(Th-系列)=1.58+1.57×(U-系列)
Th-系列・K-40	0.8584	48	(Th-系列)=-0.82+0.061×(K-40)
U-系列・K-40	0.7665	48	(U-系列)=1.00+0.027×(K-40)

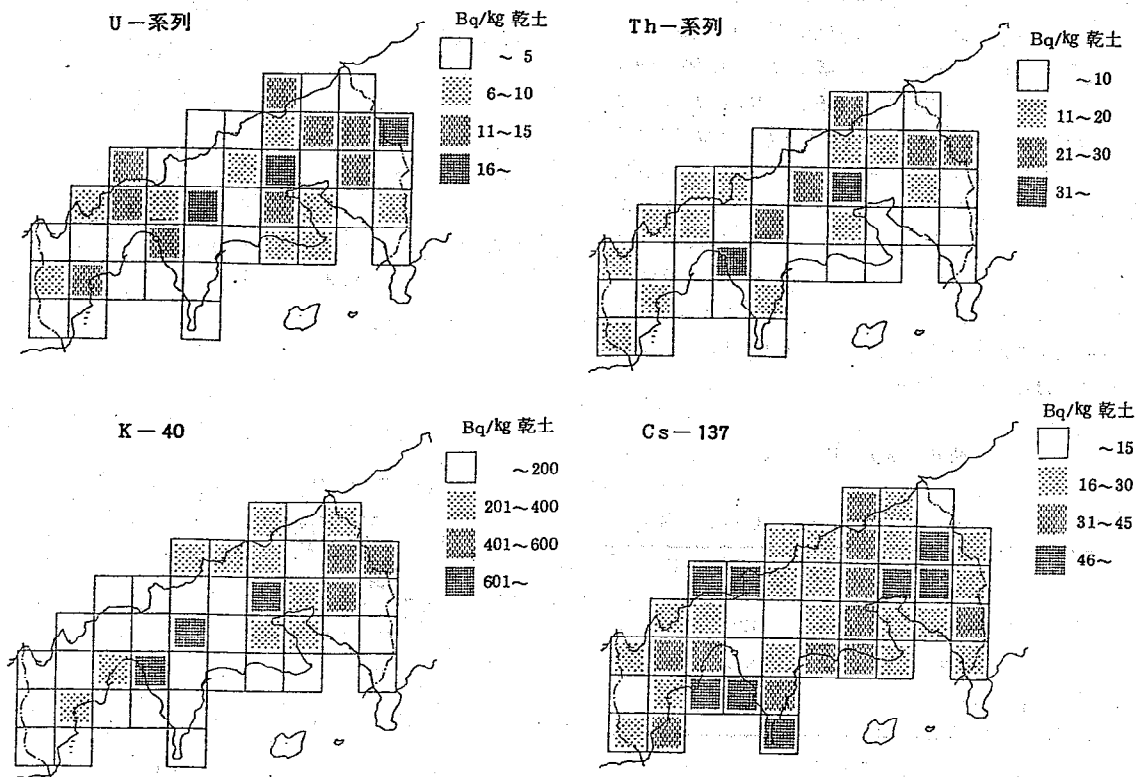


図3 土壌中の放射性核種の分布状況

はほぼ同様に分布しているが、Cs-137 は異なった分布状況にあることがわかる。そこで、自然放射性核種についての相関関係を調べたところ、表5に示すようにいずれの核種間にも正の相関(危険率1%で有意)が認められた。

なお、Cs-137 についてはいずれの核種とも相関は認められなかった。

次に、Cs-137 の分布については、土質の相違により土壌中でのCs-137 の保持力に差があると考えられることから、土壌中の有機物の含有率をみるための強熱減量と1mmメッシュ通過土壌の密度を測定した。これらとCs-137 との相関を調べたところ、相関図(図4)に示すように強熱減量とは正の、密度とは負の相関(危険率1%で有意)が認められた。今回の調査土壌のほとんどが山林の未耕土であったことから、腐葉土が多く含まれる土壌ほどフォールアウトで一様に降下したCs-137 を保持する力が強いものと推察される。

一方、土壌からの放射線の主要寄与は、深さ30cm程度までの浅い部分<sup>8)</sup>と言われていることから、本調査の土壌が深さ的にも平面的にも一様に分布していると仮定して、伊方町内における地上1mでの空間ガンマ線量率を推定してみた。表6に示すHASL<sup>9)</sup>の値を用いて計算した空間ガンマ線量率の分布を図5に示す。計算の結果、全地点の平均値は20、最大値71、最小値7、標準偏差15(nGy/h)になり、表2に示した固定点測定結果の全地点の平均値21nGy/hともほぼ一致した。この当該地域の値を、日本全体の空間ガンマ線量率の平均値である約80nGy/h(約9 $\mu$ R/h<sup>8)</sup>)、または、1982年国連科学委員会報告での世界全体の平均値である50nGy/h<sup>10)</sup>と比較しても、伊方町は低線量地域であることがわかる。なお、一部に松山市と同レベルの値があったのは、砂岩片岩、黒色片岩由来の土壌か、または、採取土壌に土地造成等による他の土壌が混入していたためではないかと思われる。

表6 線量率換算係数

単位: nGy $\cdot$ h<sup>-1</sup>/Bq $\cdot$ g<sup>-1</sup>

自然放射性核種	線量率換算係数
U-系列	428
Th-系列	662
K-40	42.0

(注) 数値は新単位に換算している。

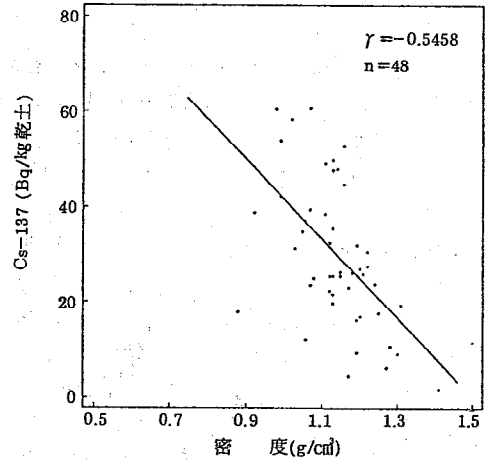
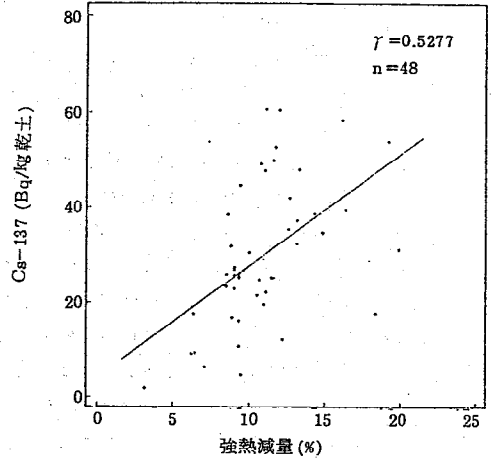


図4 相関図

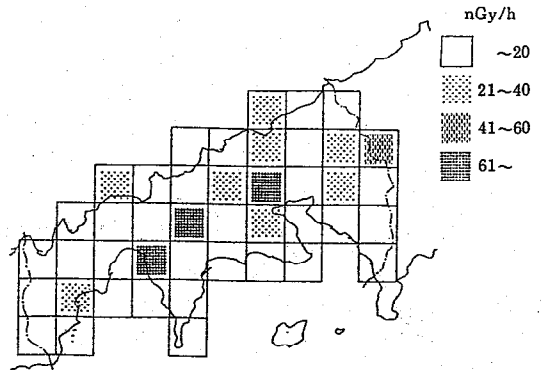


図5 空間ガンマ線量率分布状況

#### 4. まとめ

伊方町内の空間ガンマ線量率の状況及び土壌中の放射性核種の分布状況を調査した結果、次のことがわかった。

##### (1) 走行サーベイ

- 国道197号バイパス、国道197号、県道鳥井喜木津線の平均空間ガンマ線量率は13~16nGy/hであり、各路線ともほぼ同レベルであった。
- 空間ガンマ線量率の変化が一番大きいのは、国道197号バイパスであり、トンネル内で30nGy/h程度まで上昇した。

##### (2) 固定点測定

- 空間ガンマ線量率は10~45nGy/hであり、対照地点である松山の半分以下であった。
- いずれの調査地点においても人工放射性核種であるCs-137による線量が測定されたが、空間ガンマ線量率としては非常に小さい値であった。
- 各調査地点でのU-系列、Th-系列、K-40の寄与割合はほぼ一定であるが、Cs-137はバラツキが大きかった。

##### (3) 土壌の核種分析

- U-系列、Th-系列、K-40はほぼ同様に分布しているが、Cs-137の分布状況は異なっていた。
- 土壌中のCs-137は、土壌の強熱減量と正の、密度と負の相関が認められ、土質の相違により存在量が異なっていた。

なお、本調査実施に当たり、伊方町町長公室職員の方々に御協力を頂きましたことを、厚くお礼申し上げます。

#### —参考文献—

- 1) 愛媛県：伊方原子力発電所周辺環境放射線等調査計画，1，1991.
- 2) 日本薬学会：衛生試験法・注解，941~942，1980.
- 3) 真木 強他：愛媛県公害技術センター所報，第9号，37~41，1988.
- 4) 愛媛県：伊方原子力発電所周辺環境放射線調査結果，57，1991.
- 5) 矢野隆司他：愛媛県公害技術センター所報，第8号，38~41，1987.
- 6) 一色祐子他：愛媛県公害技術センター所報，第11号，32~35，1991.
- 7) 矢野隆司他：愛媛県公害技術センター所報，第10号，37~40，1989.
- 8) 環境放射線モニタリングテキスト編集委員会：環境放射線モニタリング，13~15，1987.
- 9) Harold L. Beck, Joseph De Campo & Cal Gogolak: HASL-258, 1972.
- 10) 放射線医学総合研究所：放射線とその人間への影響，143~146，1984.



空間線量率（外部全身線量当量）分布図を作成します。  
 発源所の放出源データを入力して下さい。

月/日/年(10-21-1991) 10 時 00 分現在情報

放出源高さ 0 900 60 (m)

希ガス放出率 1 1.000000 (TBq/h)

放出時間 1 (時間)

実効エネルギー (MeV)

風向 NW

平均風速 1 (m/s)

大気安定度 C

【データ入力】 風向、大気安定度はアルファベット その他は、数値データ入力

図2 データ入力画面

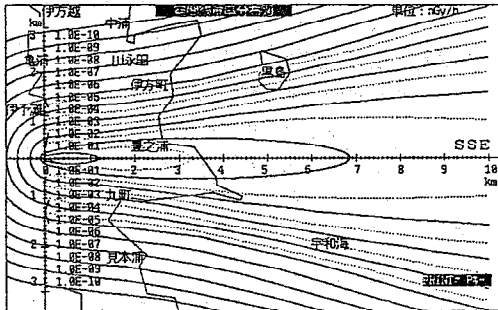


図3 空間ガンマ線量率分布図

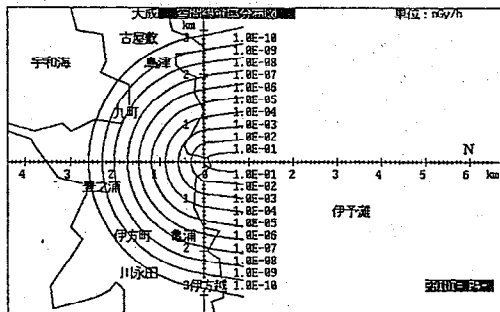


図4 空間ガンマ線量率分布図

る。これらの予測図は、必要に応じてハードコピーを取ることが出来る。また、地表ヨウ素濃度等予測プログラムの場合、最初に予測条件として、全放射性ヨウ素、ヨウ素 131、核種別放射性ヨウ素のいずれかを選んで、必要な予測評価データを入力する。後は線量

率予測と同様の手順を経て、ヨウ素の地表濃度分布図と幼児甲状腺線量当量分布図を表示する。また、必要に応じて風下軸上図も表示できる。

#### 4. プログラムの内容

##### 4.1 空間ガンマ線量率等予測プログラム

###### 4.1.1 データ入力

予測条件のデータ入力については、図2に示すデータ入力画面が表示されるので、これに従い風向と大気安定度はアルファベット、他は数値データを入力する。予測作業は、情報入手当日に行われると考えられるので、情報入手年月日はDATES関数を用いて自動入力としている。放出源高さは、0 m、40 m、60 mとしているが、大気安定度がA~Cの場合空間ガンマ線量率分布図は、0 mと40 mはほとんど変わらないので、同じ分布図のサブルーチンを使用している。希ガス放出率は、8 桁 (GBq/h)まで入力可能としている。実効エネルギーは、放出期間中一定の場合と原子炉停止から放出されるまでの時間を入力し、経過時間による実効エネルギーの減少を考慮する方法のいずれかを選択することとしている。但し、原子炉停止から放出までの時間を入力した場合は、時間経過により線量率が変化するので、線量当量分布図のみの表示としている。風向については16方位、大気安定度についてはA~Fをアルファベットで入力する。なお、データ入力ミスによるトラブルを防止するため、データは全て文字変数で入力し、VAL関数で数値データに変換している。また、規定外のデータが入力された場合は、再入力するようにしている。

###### 4.1.2 空間ガンマ線量率分布図

予測条件の入力が完了したら、直ちに図3に示す空間ガンマ線量率分布図が表示される。本プログラムの作成に使用した線量率分布図<sup>4)</sup>は、放出率が1GBq/h、ガンマ線実効エネルギーが1MeV/dis、平均風速1 m/s（以下「単位放出率」という。）として、nGy/h単位で作成されているので、次式により予測空気吸収線量率 (nGy/h)を求め、1桁オーダ毎に表示している。

$$D = Q \times R \times E \times \frac{1}{U}$$

D : 予測空気吸収線量率 (nGy/h)

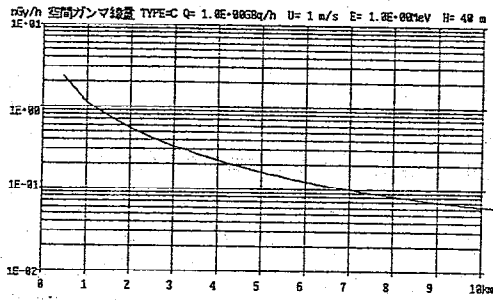
Q : 希ガスの放出率 (GBq/h)

R : 単位放出率時の

$$\text{空気吸収線量率} \left( \frac{\text{nGy/h}}{1\text{GBq/h} \cdot 1\text{MeV}/1\text{m/s}} \right)$$

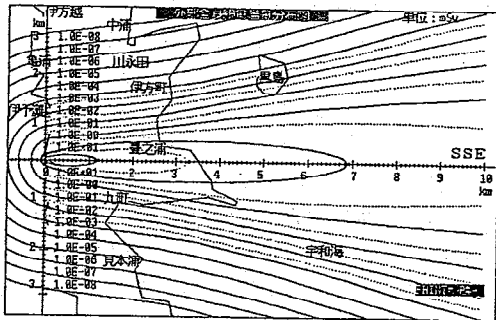
E : ガンマ線実効エネルギー (MeV/dis)

U : 平均風速 (m/s)



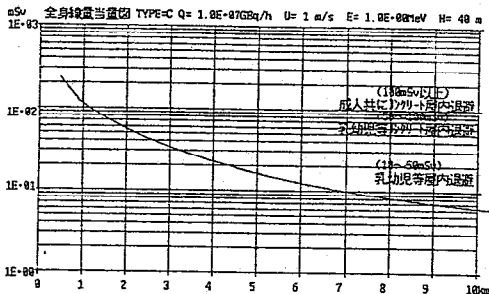
月/日/年(10-21-1991) 10時0分現在情報  
 放出高さ 40 (m)  
 ガス放出率 1 GBq/h  
 放出時間 10時間  
 実効エネルギー 1 MeV  
 風向 NNW  
 平均風速 1 m/s  
 大気安定度C  
 印刷日時10-21-1991\*10:51:32

図5 風下軸上空間ガンマ線量率図



月/日/年(10-21-1991) 10時0分現在情報  
 放出高さ 40 (m)  
 ガス放出率 1E+07 GBq/h  
 放出時間 10時間  
 実効エネルギー 1 MeV  
 風向 NNW  
 平均風速 1 m/s  
 大気安定度C  
 印刷日時10-21-1991\*11:14:52

図6 外部全身線量当量分布図



月/日/年(10-21-1991) 10時0分現在情報  
 放出高さ 40 (m)  
 ガス放出率 1E+07 GBq/h  
 放出時間 10時間  
 実効エネルギー 1 MeV  
 風向 NNW  
 平均風速 1 m/s  
 大気安定度C  
 印刷日時10-21-1991\*11:10:33

図7 風下軸上全身線量当量図

また、表示単位はnGy/hを標準にしているが、μGy/h、mGy/hへの切り替えもキー操作一つで出来る。分布図のハードコピーをとる場合は、「P」キーを押すと分布図に続いて予測条件等を合わせて印字することが出来る。次の作業に進む場合は、Enterキーを押す。なお、空間ガンマ線については、風上方位へも影響するので、伊方地域では風向S~SEの3方位(海上への拡散)の場合図4に示す分布図を表示する。

#### 4.1.3 風下軸上空間ガンマ線量率図

線量率分布図表示の状況から「↓」キーにより、図5に示す風下軸上空間ガンマ線量率図を表示する。表示スケールは、予測値(D)を対数変換し、指数部の整数値から求めた変数Tを基に決定しているので、放出率が大きく変動しても常に適正な表示スケールとなるようにしている。風下軸上線量率を表す曲線は、マニュアルに示された風下軸上線量率グラフ(両対数グラフ)を基に、風下軸方向のスケールを線量率分布図(図3)と同じにした片対数グラフとし、大気安定度毎、放出高さ毎に作成しているものの中から、選択するようにしている。また、線量率曲線は表示スケールに合うように、CIRCLE文及びLINE文のY軸成分のドット数を計算し適性位置に表示するようにしているので、任意の風下地点の予測値を、表示曲線から直接読み取ることが出来る。なお、「↑」キーにより線量率分布図にもどることが出来る。稿末に風下軸上線量率図の表示サブルーチンを参考に示す。

#### 4.1.4 外部全身線量当量分布図

線量率分布図表示の状況から、Enterキーを押すと図6に示す外部全身線量当量分布図を表示する。分布図は、線量率分布図と同じものを用い、先に計算した予測空気吸収線量率(nGy/h)に放出時間に乗じて空気吸収線量を求めている。グレイ(Gy)から線量当量のシーベルト(Sv)への換算は、「緊急時環境放射線モニタリング指針」<sup>1)</sup>に基づき1Gy=1Svとしている。

#### 4.1.5 風下軸上全身線量当量図

外部全身線量当量分布図表示の状況から、「↓」キーにより、図7に示す風下軸上全身線量当量図を表示する。風下軸上線量当量を表す曲線は、前述の風下軸上空間ガンマ線量率曲線を用い、放出時間を考慮してmSv単位で表示するので、任意の風下地点の予測値を表示曲線から直接読み取ることが出来る。なお、表示スケールが防護対策の指標(全身線量当量10mSv)<sup>2)</sup>を超える場合は、各指標の線量当量と防護対策の内容を合わせて表示するようにしている。

## 4.2 地表ヨウ素濃度等予測プログラム

### 4.2.1 データ入力

予測条件のデータ入力は、全放射性ヨウ素については図8、核種別放射性ヨウ素については図9に示すデータ入力画面が表示される。入力方法は前述の希ガスの場合と同じである。全ヨウ素とヨウ素131の場合は原子炉停止から放出までの時間経過によって線量当量換算係数が変化するため、経過時間に応じた一定の係

地表ヨウ素濃度(幼児甲狀腺線量当量)分布図を作成します。 発電所の放出源データを入力して下さい。	
月/日/年(10-21-1991) 10時 0分現在情報	
放出源高さ	0 00 (m)
全ヨウ素放射能放出率	1 0000 (GBq/h)
放出時間	1 (時間)
換算係数	(K)
風向	NNW
平均風速	1 (m/s)
大気安定度	[ A ~ F ]
[データ入力] 風向、大気安定度はアルファベット その他は、数値データ入力	

図8 全ヨウ素データ入力画面

地表ヨウ素濃度(幼児甲狀腺線量当量)分布図を作成します。 発電所の放出源データを入力して下さい。	
月/日/年(10-21-1991) 10時 0分現在情報	
放出源高さ	0 00 (m)
核種別ヨウ素放射能放出率	or
放出時間	(時間)
風向	[ S, SSE, SE は海側のため不可 ]
平均風速	(m/s)
大気安定度	[ A ~ F ]
[データ入力] 風向、大気安定度はアルファベット その他は、数値データ入力	

図9 核種別放射線ヨウ素データ入力画面

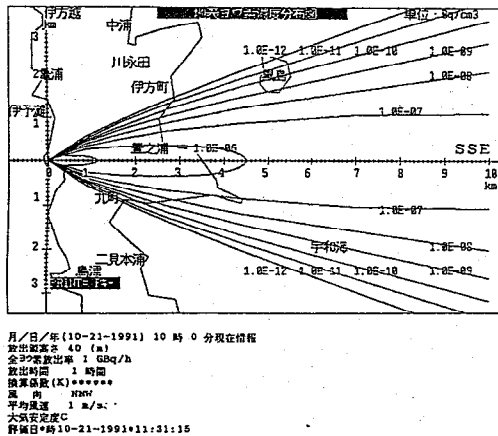


図10 地表ヨウ素濃度分布図

数とするか、炉停止から放出までの時間を入力して、経過時間毎の係数を用いて計算するか選択するようにしている。一方、核種別放射性ヨウ素については核種毎の換算係数が一定であるので、あらかじめプログラムの計算式に組み込んでいる。

### 4.2.2 地表ヨウ素濃度分布図

予測条件の入力が完了したら、直ちに図10に示す地表ヨウ素濃度分布図を表示する。本プログラム作成に使用した濃度分布図<sup>4)</sup>は、単位放出率で作成されているので、次式により予測地表濃度を求め、1桁オーダー毎に表示している。

$$X = Q \times \frac{XR}{U}$$

X : 予測地表濃度 (Bq/cm<sup>3</sup>)

Q : 放射性物質放出率 (GBq/h)

XR : 単位放出率の  
風下地表濃度 (1GBq/h/1m/s)

U : 平均風速 (m/s)

### 4.2.3 風下軸上地表濃度図

地表濃度分布図表示の状態から、「↓」キーにより図11に示す風下地表濃度図を表示することができる。濃度曲線は、大気安定度毎、放出源高さ毎のサブルーチンから該当する曲線が表示される。表示スケール等は希ガスの場合と同様に、予測値の大小により自動的に最適スケールで表示されるので、任意の風下軸上地点の地表濃度を表示曲線から直接読み取ることが出来る。

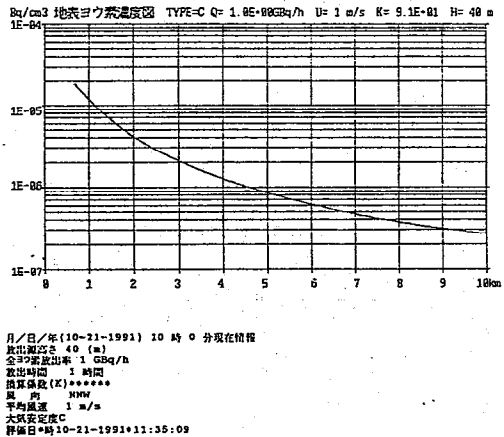


図11 風下軸上地表ヨウ素濃度図





参考 風下軸上線量率図表示サブルーチン

```

9290 'KAZA -----
9300 K=2:IF DA=0 THEN RETURN
9310 A=RR:Y1=LOG(A)/2.303
9320 T=INT(Y1+1.2)
9330 '-----
9340 IF KA=1 THEN IF DF$="D" OR DF$="d" OR DF$="E" OR DF$="e" OR DF$="F" OR DF$="f" THEN T=T+1
9350 IF KA=2 AND DG<0 THEN IF DF$="A" OR DF$="B" OR DF$="C" OR DF$="a" OR DF$="b" OR DF$="c" THEN T=T-1
9360 T=T+TT
9370 '-----
9380 CLS:ID=1
9390 IF AA<>1 THEN GOSUB 10220
9400 IF AA=1 AND SS<2 THEN LOCATE 1,8:PRINT "空間ガンマ線量率図 "
9410 IF AA=1 AND SS=2 THEN LOCATE 1,8:PRINT "全身線量当量率図 "
9420 IF AA<>1 THEN LOCATE 1,8:PRINT "全身線量当量率図 "
9430 LOCATE 1,23:PRINT "TYPE=";DF$;" Q="";PRINT USING "##.#####";DA;:PRINT "GBq/h U=";DE;"m/s E="";PRINT USING "##.#####";DC;:PRINT "Mev H=";DG;"m"
9440 FOR J=1 TO 3
9450   FOR K=1 TO 10
9460     L=LOG(K)/2.303
9470     IF K=1 OR K=10 THEN LINE(45,446-106*L-106*J)-(625,446-106*L-106*J):GOTO 9490
9480     LINE(51,446-106*L-106*J)-(621,446-106*L-106*J)
9490   NEXT K
9500 NEXT J
9510 LOCATE 22,1:PRINT USING "##-----";10^T/10^2
9520 LOCATE 15,1:PRINT USING "##-----";10^T/10^1
9530 LOCATE 9,1:PRINT USING "##-----";10^T/10^0
9540 LOCATE 2,1:PRINT USING "##-----";10^T/10^-1
9550 IF AA=1 AND SS=1 THEN LOCATE 1,2:PRINT "uGy/h":GOTO 9580
9560 IF AA=1 AND SS=2 THEN LOCATE 1,2:PRINT "mSv/h":GOTO 9580
9570 LOCATE 1,2:IF AA=1 THEN PRINT "nGy/h" ELSE PRINT "mSv"
9580 IF KA=2 THEN FOR I=0 TO 3:FOR K=1 TO 10:L=LOG(K)/2.303:LINE(51+190*L+190*I,22)-(51+190*L+190*I,345):NEXT K:NEXT I
9590 IF KA=2 THEN FOR I=-1 TO 2:LOCATE 23,I*23+29:PRINT 10^I:NEXT I:GOTO 9630
9600 FOR I=0 TO 10:X=I*57:LINE(51+X,22)-(51+X,345):NEXT I
9610 FOR I=10 TO 109:X=I*5.7:LINE(X,22)-(X,340),1,1,1:PRINT I:NEXT I
9620 FOR I=1 TO 11:LOCATE 23,I*7-1:PRINT I-1:NEXT I
9630 LOCATE 23,79:PRINT "km"
9640 IF KA=2 THEN LOCATE 24,2:PRINT "PRINT=[ P*- ] ****矢印キ- ←=10km
→=100km ****"
9650 IF KA=1 THEN LOCATE 24,5:PRINT "PRINT=[ P*- ] ****矢印キ- ↑=分布図
→=100km ****"
9660 '-----
9670 YY=106*(T-Y1):LOCATE 5,20:PRINT "RR=";RR;"T=";T
9680 IF KA=2 THEN 9960 '100km
9690 IF DG=40 THEN 9800
9700 IF DG=60 THEN 9880
9710 ' H=0 -----
9720 IF DF$="A" OR DF$="a" THEN CIRCLE(900,107+YY),800,,3.39,4.36,1/7.4:CIRCLE(140,-10+YY),150,,3.9,4.44,1/.36:LINE(70,-11+YY)-(101,93+YY)
9730 IF DF$="B" OR DF$="b" THEN CIRCLE(800,82+YY),700,,3.82,4.45,1/5.7:CIRCLE(780,-58+YY),700,,3.42,3.87,1/2.1:LINE(108,34+YY)-(77,-13+YY)
9740 IF DF$="C" OR DF$="c" THEN CIRCLE(880,-50+YY),800,,3.4,4.38,1/3.7:LINE(105,3+YY)-(78,-29+YY)
9750 IF DF$="D" OR DF$="d" THEN CIRCLE(790,-44+YY),690,,3.39,4.47,1/4.9:CIRCLE(187,-150+YY),160,,3.8,4.2,1/.85
9760 IF DF$="E" OR DF$="e" THEN CIRCLE(790,-59+YY),690,,3.39,4.47,1/5.3:CIRCLE(190,-166+YY),160,,3.82,4.2,1/.87
9770 IF DF$="F" OR DF$="f" THEN CIRCLE(800,-76+YY),700,,3.3,4.45,1/6:CIRCLE(190,-187+YY),160,,3.82,4.13,1/.87
9780 RETURN
9790 ' H=40 -----
9800 IF DF$="A" OR DF$="a" THEN CIRCLE(900,105+YY),800,,3.39,4.35,1/7.2:CIRCLE(140,-11+YY),150,,3.7,4.44,1/.36:CIRCLE(55,86+YY),100,,21,1.5,1/.4
9810 IF DF$="B" OR DF$="b" THEN CIRCLE(800,82+YY),700,,3.82,4.45,1/5.7:CIRCLE(780,-60+YY),700,,3.43,3.87,1/2.1:LINE(108,32+YY)-(72,-15+YY)
9820 IF DF$="C" OR DF$="c" THEN CIRCLE(855,-63+YY),800,,3.52,4.42,1/3.6:LINE(105,14+YY)-(78,-17+YY)
9830 IF DF$="D" OR DF$="d" THEN CIRCLE(855,-61+YY),800,,3.53,4.42,1/4.9:LINE(115,1+YY)-(85,-16+YY)
9840 IF DF$="E" OR DF$="e" THEN CIRCLE(945,-55+YY),890,,3.55,4.34,1/6.8:CIRCLE(58,20+YY),100,,73,1.4,1/3
9850 IF DF$="F" OR DF$="f" THEN CIRCLE(965,-42+YY),900,,3.55,4.32,1/10:CIRCLE(58,16+YY),100,,73,1.4,1/3
9860 RETURN
10220 'BOSAIKIJUN '-----
10230 IF T<0 THEN RETURN
10240 Y2=3-T:Y3=INT((340-106*Y2)/16)-1:Y4=Y3-4:Y5=Y4-2
10250 IF Y3>1 AND Y3<21 THEN LOCATE Y3,62:PRINT "(10~50mSv)":LOCATE Y3+1,62:PRINT "乳幼児等屋内退避"
10260 IF Y4>1 AND Y4<21 THEN LOCATE Y4,62:PRINT "(50~100mSv)":LOCATE Y4+1,56:PRINT "乳幼児等コンクリート屋内退避"
10270 IF Y5>1 AND Y5<21 THEN LOCATE Y5,62:PRINT "(100mSv以上)":LOCATE Y5+1,56:PRINT "成人共にコンクリート屋内退避"
10280 IF Y5>21 THEN LOCATE 20,45:PRINT "(100mSv以上)成人共にコンクリート屋内退避"
10290 RETURN

```

編 集 委 員

井上 尊統 (指導研究部長)  
大西こずえ (大気科)  
楠 憲一 (水質科)  
尾澤 博 (特殊公害科)  
渡邊 郁雄 (放射能科)  
河内 哲一 (東予支所大気科)  
余田 幸作 (東予支所水質科)

---

愛媛県公害技術センター所報

第 12 号

創立 20 周年記念号

平成 4 年 3 月発行

編集発行所 愛媛県公害技術センター  
松山市三番町8丁目234番地(〒790)  
電 話 松山 (0899) 21-3900

印刷所 仙 波 印 刷 所  
松山市西垣生町 869-4 番地  
電 話 松山 (0899) 73-1673

---